

А. К. ЛИСИЦИН

ГИДРОГЕОХИМИЯ
РУДООБРАЗОВАНИЯ

А. К. Лисицин

550.4+553.495

ГИДРОГЕОХИМИЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ

(на примере экзогенных
эпигенетических урановых руд)

1223



МОСКВА · НЕДРА · 1975



Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М., «Недра», 1975. 248 с.

В книге обоснована применимость гидрогеохимических методов для изучения экзогенного эпигенетического рудообразования и на примере урановых руд охарактеризованы обстановки, благоприятствующие мобилизации урана из пород подземными водами, формы его миграции и физико-химические условия, определяющие осаждение этого элемента из природных растворов. Для пластовых водоносных горизонтов установлены количественные границы окислительно-восстановительных равновесий битумов, углей, железа, урана, молибдена, селена и серы и основанные на них поисково-оценочные критерии. Проанализировано влияние биохимических процессов, состава водовмещающих пород и газообразных восстановителей на экзогенное эпигенетическое минералообразование.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов по геологии, гидрогеологии, геохимии, минералогии и литологии. Она может быть использована также в качестве учебного пособия по курсу «Гидрогеохимия» для студентов горно-геологических вузов.

Табл. 32, илл. 45, список литературы — 317 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Участие подземных вод в формировании эпигенетических месторождений полезных ископаемых общепризнано. Тем не менее до сих пор недостаточно внимания уделяется получению прямой информации о гидрогеологии и гидрогеохимии рудообразования. Более того, при описании условий образования месторождений часто эти данные игнорируются или декларируются без сколько-нибудь серьезного анализа. Причинами этого, в частности, являются естественное развитие и дифференциация геологических исследований, приводящие к обособлению отдельных направлений. Исторически гидрогеология развивалась главным образом в связи с проблемами водоснабжения, борьбы с шахтными водами, ирригацией, мелиорацией и т. п. В итоге гидрогеологические методы исследования и закономерности, установленные в гидрогеологии, оставались в стороне от главнейших проблем рудогенеза и основных интересов геологов-рудников.

Возвращение гидрогеологов к вопросам рудообразования связано с разработкой гидрогеохимического метода поисков месторождений полезных ископаемых, в первую очередь урановых руд, и с получением при этом конкретных данных об участии подземных вод не только в разрушении, но и в формировании полезных ископаемых.

Теоретическими предпосылками к постановке исследований гидрогеохимии рудообразования служат идеи В. И. Вернадского (1929, 1934, 1960) о единстве и взаимосвязи пород и минералов с пропитывающим их раствором солей и газов. Первый опыт конкретного обоснования гидрогеохимических условий рудообразования, в том числе и уранового, относится к концу 40-х — началу 50-х годов и связан с работами Н. К. Игнатовича (1948), А. М. Овчинникова (1957), А. А. Смирнова и А. В. Щербакова (1957), А. И. Германова и др. (1959) и др.

В настоящей монографии гидрогеохимия рудообразования рассматривается на примере экзогенных эпигенетических месторождений урана, лучше других изученных в этом отношении.

В монографии показаны основные методические приемы гидрогеохимического подхода к выяснению условий образования экзогенных эпигенетических руд, а также теоретические и практические следствия их использования.

Автор полагает, что монография будет способствовать привлечению внимания большего числа геологов-рудников к получению прямой информации о рудообразующей деятельности подземных вод и дальнейшему развитию таких исследований.

Автор выражает благодарность А. И. Круглову, Т. Н. Лакеевой, Е. М. Нактинас, В. Д. Сидельниковой, Т. А. Соковой за большой объем химико-аналитических работ, И. А. Кондратьевой и В. С. Серебренникову за редакционные замечания и Н. И. Ганиной за помощь, оказанную при подготовке монографии.

ГЛАВА I

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При анализе сложных природных систем, которые исследуются геологическими науками, принципиально возможны, как известно, два крайних методических подхода: фундаментальный (теоретический) и эмпирический. В первом из них используются законы и закономерности фундаментальных наук и общий для них математический аппарат; второй базируется на собственно геологических методах — разномасштабном картировании и документации, устанавливающих последовательность геологических образований и их пространственные взаимоотношения. Оба методических приема имеют свои достоинства и недостатки.

Чем более простые исходные посылки и понятия положены в основу теоретических построений, тем глубже в принципе может быть объяснен физический смысл выводимых логических (качественных) и математических (количественных) заключений. Но такой подход требует учета всего множества деталей и взаимосвязей, определяемых сложной структурой геологического объекта, и соответственно очень сложного аппарата анализа. Этим порождается необходимость значительных упрощений и замены исследования реальной системы изучением огрубленных моделей. Вследствие указанных трудностей объективного характера в геологических исследованиях оперируют сложными исходными понятиями, «истинный» физический смысл которых определен недостаточно точно. Недостаточную определенность исходных понятий и, кроме того, неизбежную субъективность геологической документации, вытекающую из того факта, что всякое наблюдение связано с характером нашего знания («вижу то, что знаю»), следует специально подчеркнуть, поскольку у некоторой части геологов бытует представление, что геологическая документация и картирование являются единственными объективными методами изучения геологических объектов.

Тем не менее с практической точки зрения использование сложных исходных понятий имеет важные преимущества. Они заключаются в простоте аппарата анализа их качественных и количественных зависимостей. Если же учитывать, что и основные законы природы установлены также эмпирическим путем, то можно надеяться, что и сложные понятия могут быть выражены в количественных зависимостях, обладающих практически важными свойст-

вами уравнений фундаментальных наук, но при использовании простого математического аппарата описания сложных систем (Пальм, 1967).

При эмпирическом анализе единственно возможен аксиоматический метод построения генетических теорий. Как известно, построение таких теорий подразумевает одновременную выработку критериев экспериментальной проверки. Эксперимент считается критерием истинности и позволяет проверить ту или иную сумму эмпирических взаимосвязей.

Поскольку постановка непосредственных геологических экспериментов ограничена довольно узким кругом явлений частного характера, необходима проверка умозаключений, вытекающих из собственно геологических исследований, негеологическими методами. Заключение, полученные на основе собственно геологических методов, во всяком случае не должны противоречить основным законам и закономерностям природы, установленным при фундаментальном анализе на низших ступенях «иерархии» наук, и прежде всего выводам классической термодинамики, относительно которой, по выражению А. Эйнштейна (1965), есть уверенность, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута.

При выполнении гидрогеохимических исследований автор стремился к вышеуказанному сочетанию геологических и физико-химических методов исследования путем постоянного уточнения исходных геологических понятий и проверки следствий, вытекающих из пространственно-временных соотношений геологических образований, физико-химическими методами.

1. СОДЕРЖАНИЕ ПОНЯТИЯ «ЭКЗОГЕННЫЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ»

Среди месторождений полезных ископаемых обычно противопоставляются сингенетические и эпигенетические, эндогенные и экзогенные.

Сингенетические рудные концентрации образуются в процессе формирования горной породы и унаследованно преобразуются в последующие стадии ее бытия, без существенного перемещения вещества. Эпигенетические — образуются в осадке или породе в результате привноса или существенного выноса вещества подземными водами. Вещество при этом может привноситься из других литологических комплексов, фациальных зон, геологических формаций. Эпигенетические изменения осадочных пород и соответствующие минеральные образования могут быть наложены как на неизмененные осадки и осадочные породы, так и на породы, в той или иной степени испытавшие влияние метаморфизма. В последнем случае эпигенетические преобразования осадочных пород выделяются своей локальностью на фоне региональных начально-метаморфических изменений.

Эпигенетическая природа аутигенной минерализации в осадочных породах может быть установлена на основе ряда признаков. В зависимости от особенностей конкретного объекта исследований и степени детальности проводимых работ используется тот или иной их набор (Перельман, 1959; Страхов, 1960; Головин, 1965, 1968; Лисицин и др., 1969). Признаками эпигенетического происхождения минеральных образований являются: их связь с постседиментационными структурами — дизъюнктивными и пликтивными; контроль аутигенных минеральных образований проницаемостью пород; несовпадение градиента изменчивости аутигенных минеральных ассоциаций (и рудных концентраций) с изменчивостью фаций отложений («афациальность»); геохимическое противоречие между фациальными условиями осадконакопления и аутигенной минерализацией; наличие эпигенетической зональности минеральных ассоциаций, которая в зависимости от гидрогеологических особенностей участка может иметь пластовый, пластово-трещинный и трещинный характер морфологического выражения.

Рассматриваемые в данной работе урановые месторождения отнесены к эпигенетическим на основе вышеуказанных признаков наличия рудной минерализации на осадочные образования.

Если разграничение сингенетических и эпигенетических рудных концентраций в результате изучения каждого конкретного месторождения может быть проведено достаточно определенно, то критерии разграничения экзогенных и эндогенных руд при ближайшем рассмотрении оказываются в значительной степени условными и относительными.

Экзогенными принято считать продукты геохимических процессов, сформировавшиеся под влиянием факторов земной поверхности. Поскольку агентом, с помощью которого влияние факторов земной поверхности распространяется в недра литосферы, являются подземные воды, к экзогенным можно отнести все минеральные и органические образования, в том числе месторождения полезных ископаемых, сформированные при участии экзогенных вод. Экзогенные воды попадают в горные породы из гидросферы и атмосферы либо при седиментации, либо когда породы уже сформировались. В первом случае это седиментационные воды, во втором — инфильтрационные.

Эндогенными в отличие от экзогенных считают месторождения, сформированные под влиянием глубинных факторов. По аналогии с этим экзогенным водам противопоставляются эндогенные, которые образуются в глубинах земли: в горных породах, магматических очагах, подкоровых зонах (?) за счет различных химических реакций (Дегенс, 1967; Карцев и др., 1969).

Разграничение эндогенных и экзогенных месторождений по генетическим типам вод при изучении гидрогеохимии рудообразования представляется логичным. Но применение этого принципа, как и других, сохраняет относительность и условность такого разделения.

В геохимических процессах, протекающих в литосфере, одновременно проявляется прямое или косвенное влияние и эндогенных, и экзогенных факторов. Поэтому строго можно выделять лишь месторождения, специфические особенности которых сформированы под преобладающим влиянием той или другой группы факторов, или же при их примерно одинаковом участии. Проиллюстрируем это на примере температуры экзогенных вод.

Температура воды, превышающая среднегодовую температуру воздуха данной местности, как правило, бывает обусловлена эндогенными причинами. А. М. Овчинников (1963) предлагал воды с температурой, превышающей среднегодовую температуру воздуха данной местности, считать относительно термальными, а воды с температурой, превышающей максимальную среднегодовую температуру воздуха на земном шаре (больше 34—35°С), считать абсолютно термальными. Следовательно, экзогенные воды могут приобретать эндогенную температуру на глубинах, не превышающих первые сотни метров. Специфическим проявлением экзогенных процессов в литосфере является геологическая деятельность микроорганизмов. Влияние биогенных процессов настолько существенно, что оно определяет общепризнанную необходимость выделения биосферы в качестве оболочки Земли, в которой влияние жизни является ведущим геохимическим фактором. Однако оптимальной для развития большей части физиологических групп микроорганизмов является температура, соответствующая указанной выше границе экзогенных и эндогенных температур подземных вод. Термофильные же бактерии лучше развиваются при температуре выше 55°С, а в ослабленном виде до температуры 75—80°С (Кузнецов и др., 1962).

Считая процессы экзогенными во всей современной биосфере, мы должны поднять верхний температурный предел экзогенных вод до 75—80°С.

В. Д. Покровский (1961), проводя нижнюю границу биосферы по изотерме +100°С, считает возможным распространять ее до глубин 10—15 км на щитах (Балтийский и Украинский), до 3,2—5,5 км на Русской платформе и до 1,5—2 км — в молодых альпийских прогибах. В среднем граница биосферы, по данным В. Д. Покровского, может опускаться до глубины 4 км.

Экзогенные инфильтрационные, а тем более седиментационные, воды могут иметь температуру и выше 100°С, сохраняя в своем составе продукты биогенных и абиогенных экзогенных процессов. Известно, например, что в нефтеносных породах с седиментационными, а следовательно, экзогенными водами первого цикла водообмена на глубинах 3—4 км установлены температуры до 150°С и выше. Воды с такой температурой известны в Днепровско-Донецкой впадине, Предкавказье, Азербайджане и в других районах СССР и за рубежом. Так, в восточной части Предкавказья на левом берегу р. Терека у станицы Галюгаевской на глубине 5300—

5400 м в нижнемеловых гипсоносных известняках скв. 1 вскрыла сероводородный рассол с температурой 179—181°С (Щербаков, 1968).

Экзогенный источник тепла в горе Янгантау (Башкирия), возникший при окислении органического вещества кислородом воздуха, в центре тепловой аномалии создает температуру до 375°С, уменьшающуюся вверх и вниз по разрезу до 25°С и меньше (Штильмарк, 1960).

Все это показывает, что высокая температура образования не может служить однозначным доказательством эндогенной природы рудных концентраций, хотя в ряде случаев эндогенный генезис рудообразующих растворов и минералов может быть установлен однозначно. Для большей части средне- и особенно низкотемпературных гидротермальных месторождений трудно допустить только эндогенные причины формирования. В местах, удаленных от дневной поверхности и от основной генерации тепла, статистически более вероятны всякого рода смешения, «гибриды». До тех пор, пока отсутствуют однозначная информация об эндогенном или экзогенном источнике рудообразующего вещества и количественный учет роли обеих групп факторов в рудообразовании, не имеет большого смысла противопоставление эндогенных и экзогенных месторождений. Важнее поэтому исследовать влияние обеих групп факторов при формировании каждого конкретного месторождения и каждой группы месторождений, объединяемых сходными особенностями.

Изложенный подход не является оригинальным. Он вытекает из основных положений современной гидрогеологии и геохимии и согласуется с предложением А. А. Саукова (1961) ликвидировать существующий разрыв между исследованиями гипергенных и гидротермальных процессов, а также с его положением о спорности вошедшего в учебную и справочную литературу представления, что понятия «гидротермальный» и «магматогенный» являются синонимами. На участие экзогенных подземных вод в гидротермальном рудообразовании обращают внимание А. И. Германов (1953), Ф. В. Чухров (1964), В. И. Смирнов (1968, 1970). По существу ту же мысль развивает А. И. Перельман (1968), предлагая считать верхнюю часть пояса гидротермальных процессов порождением биосферы, ее продолжением на глубину, а границу между экзогенными и магматогенными процессами проводить внутри гидротермального пояса.

Признавая условность границы между экзогенными и эндогенными месторождениями, автор относит рассматриваемую ниже группу эпигенетических концентраций урана к экзогенным по признакам участия инфильтрационных экзогенных вод в их формировании и по положению в приповерхностной оболочке земной коры, сложенной практически неметаморфизованными осадочными отложениями.

2. ГЕОЛОГО-ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ УРАНА В СТРУКТУРЕ АРТЕЗИАНСКИХ БАССЕЙНОВ

В экзогенном эпигенетическом минералообразовании участвуют все виды подземных вод: воды зоны аэрации, грунтовые и напорные воды. Однако доля участия отдельных видов подземных вод в образовании минеральных скоплений, представляющих практический интерес, для разных химических элементов и типов концентраций различна. Месторождения, связанные с корами выветривания, формируются главным образом водами зоны аэрации и грунтовыми водами. В данном случае в качестве источника рудного вещества большое значение имеют местные водовмещающие породы, при химическом выветривании которых возникают остаточные концентрации гипергенных минералов, плохо растворимых в инфильтрационных водах. Примерами таких руд могут быть некоторые месторождения алюминия, никеля и других элементов.

К эпигенетическим концентрациям, сформированным грунтовыми водами, могут быть отнесены скопления германия и бериллия в торфах и углях, уран в торфяниках (Коченов и др., 1965; Лисицин и др., 1967 и др.).

Наконец, все большее значение приобретают экзогенные эпигенетические концентрации, сформированные пластовыми водами. Помимо хорошо известных серных месторождений (Соколов, 1959; Юшкин, 1968 и др.) к ним относятся рассматриваемые в данной работе эпигенетические месторождения урана (Батулин и др., 1965; Булатов, Щеточкин, 1970 и др.), иногда с селеном, ванадием, молибденом, а возможно, также и некоторые месторождения меди и других металлов (Германов, 1961; Перельман, Борисенко, 1962 и др.).

Промышленные экзогенные эпигенетические месторождения урана формируются, как правило, пластовыми водами. Грунтовые воды чаще создают рудопроявления урана, а воды зоны аэрации — урановую минерализацию, представляющую лишь минералогический интерес (Лисицин, 1966).

Наглядное представление о геолого-гидрогеологической ситуации, в которой встречаются эпигенетические урановые месторождения в покровных осадочных формациях, дает обобщенный сводный разрез артезианского бассейна (рис. 1).

Эту схему нельзя рассматривать как разрез конкретного бассейна седиментации или артезианского бассейна. В обобщенном виде на ней показано строение конкретных месторождений, изучавшихся автором, в общей структуре артезианского бассейна. Обобщенный разрез иллюстрирует вариации геолого-гидрогеологических позиций изученных урановых концентраций, которые охватывают почти все их разнообразие, известное для месторождений рассматриваемого типа и к которым относится излагаемый ниже материал по гидрогеохимии рудообразования.

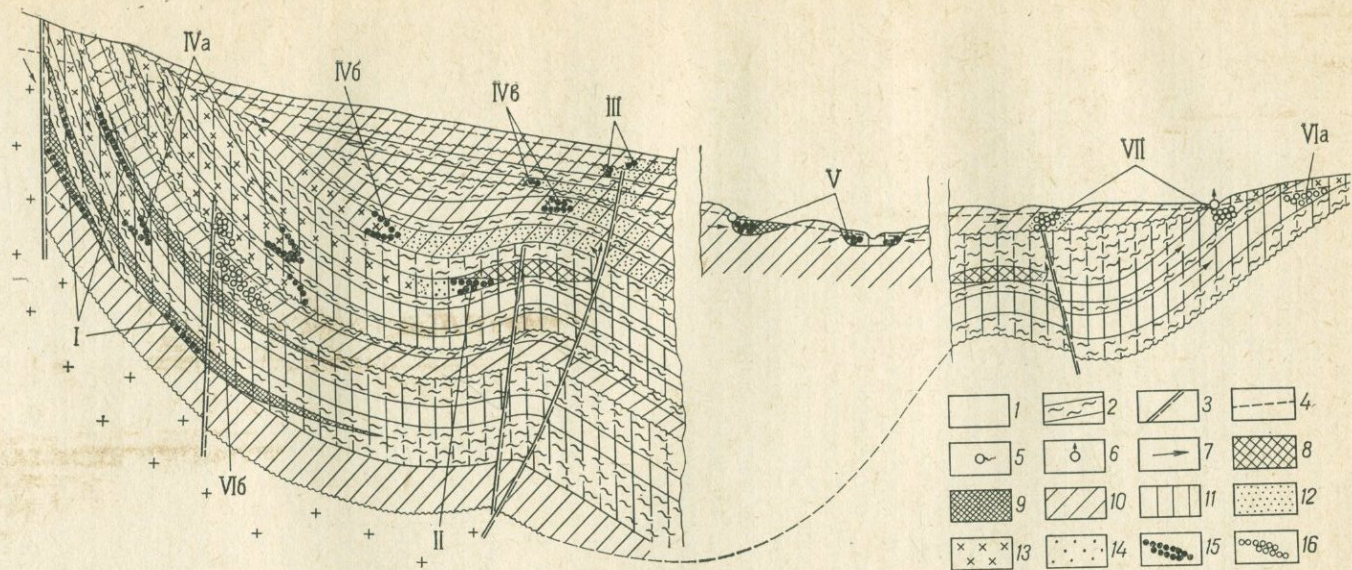


Рис. 1. Положение экзогенных эпигенетических урановых концентраций в геолого-гидрогеологической структуре артезианских бассейнов (по А. К. Лисицину, 1966, 1968).

1 — водопроницаемые породы; 2 — относительные водоупоры; 3 — разломы; 4 — уровень подземных вод; 5 — нисходящий источник; 6 — восходящий источник; 7 — направление движения подземных вод; 8 — скопления углеводородов; 9 — уголь и торф; 10 — первично-красноцветные породы; 11 — первично-сероцветные породы; 12 — эпигенетически восстановленные породы; 13 — лимонитизированные породы (в том числе зоны пластового окисления); 14 — обеленные породы; 15 — эпигенетические концентрации на участках восстановительных геохимических барьеров; 16 — в подошве или кровле угольных пластов на контакте с красноцветными или лимонитизированными проницаемыми отложениями [U, Mo, Ge (?)], II — в зонах водо нефтяных контактов разрушающихся нефтяных залежей (U, V), III — в битумопроявлениях над нефтяными залежами (U, V), IV — на выклинивании зон пластовой лимонитизации — IVa — в первично-сероцветных породах (U), IVb — в породах локально восстановленных над залежами углеводородов (U, Mo), V — в низинных торфяниках и сероцветных аллювиальных отложениях (U); 16 — эпигенетическая минерализация на участках окислительных геохимических барьеров; VI — в очагах разгрузки железистых вод (Fe) — VIa — на поверхность, VIb — в водоносные горизонты с кислородными водами, VII — в очагах разгрузки сероводородных вод (S — в карбонатных загипсованных породах). Волнистые линии — стратиграфические несогласия.

На приведенном сводном разрезе отчетливо видно, что рассматриваемые урановые месторождения приурочены к водоносным горизонтам в пределах крыльев артезианских бассейнов, обращенных к основным областям инфильтрации подземных вод. Урановые аккумуляции обнаруживают пространственную связь с выклиниванием зон окисления, имеющих пластовый характер и развивающихся от областей инфильтрации и создания напора в водоносных горизонтах. Эта их общая особенность указывает на участие инфильтрационных вод в формировании урановых руд и эпигенетических изменениях рудовмещающих пород.

Отметим, что формирование зон пластового окисления требует достаточных градиентов напора и наличия богатых окислителями вод, способных переводить элементы с переменной валентностью в более высокое валентное состояние. Также очевидно, что окисление водоносных пород должно опережать эрозию их выходов на дневную поверхность. Таким условиям в геотектоническом отношении отвечают области умеренной тектонической активизации, в частности периферии орогенных областей. Особенно благоприятны для проявления пластового окисления периферии платформенных орогенных областей с практически неметаморфизованными осадочными породами, хотя известны пластово-лимонитизированные породы и связанное с ними оруденение в орогенных осадочных формациях, а также на платформенных территориях со слабо выраженной тектонической активизацией.

Локализация урановых руд на выклинивании зон пластового окисления указывает также на связь рудообразования с наличием в водоносных горизонтах восстановителей, обычно прямо или косвенно контролируемых распределением в породах органического вещества (рассеянного в породах или образующего локальные скопления).

Различия геологических позиций отдельных рудных тел и месторождений на вышеуказанном общем фоне зависят от особенностей геологической структуры участков и формационной принадлежности рудовмещающих отложений. Так, в породах угленосных формаций эпигенетические скопления урана известны в кровле и подошве угольных пластов, контактирующих с проницаемыми лимонитизированными или первично-красноцветными породами. Известна также урановая минерализация в грубозернистых терригенных породах внутри угленосной формации на выклинивании зон пластовой лимонитизации. Рудные тела на выклинивании зон пластовой лимонитизации встречаются не только в угленосных, но и в нефтеносных породах. В последних случаях они обнаруживают тяготение к водонефтяным контактам разрушающихся нефтяных залежей и иногда формируются в некотором отрыве от выклинивания зон пластовой лимонитизации. В породах с равномерно рассеянным органическим веществом на выклинивании зон пластового окисления урановое оруденение находится и в континентальных, и в морских осадочных формациях. Кроме того,

урановая минерализация на выклинивании зон пластового окисления известна в эпигенетически восстановленных породах красочетных осадочных формаций. Восстановление красочетных отложений может быть следствием существенной латеральной миграции восстановителей по водоносным горизонтам и охватывать относительно большую площадь, а также может быть относительно локальным и находиться в прямой связи с дизъюнктивами, по которым поступали восстановители из нижележащих нефтегазовых залежей.

Литературные данные свидетельствуют о близкой аналогии геологического строения сходных месторождений в СССР и за рубежом. Геологическая и геохимическая информация о подобных месторождениях США содержится во многих работах (Zitting, 1957; Rosholt, 1961; Adler, 1963; Granger, Warren, 1969 и др.). На Международном совещании в Женеве в 1970 г. Е. Н. Харшман (1970) указывал, что около 40% запасов промышленных руд США содержится в ролловых залежах штата Вайоминг, где руды залегают в эоценовых и палеоценовых аркозовых песчаниках вдоль границ языков измененных пород. Подобные же залежи обнаружены и в прибрежно-морских и континентальных отложениях Прибрежной равнины в Техасе. На основе изотопных данных американские исследователи обосновали экзогенную эпигенетическую природу сульфидов, ассоциирующихся с урановыми рудами в континентальных формациях западных штатов США (Iensen, 1958, 1962; Chenpey, Iensen, 1966). Учитывая литературные данные, можно полагать, что выяснение гидрогеохимии рудообразования на примерах рассматриваемых в работе месторождений приближает к пониманию общих закономерностей формирования экзогенных эпигенетических урановых руд.

Следует отметить, что нет единых представлений об экзогенном эпигенетическом образовании рассматриваемого типа месторождений. В отношении способа образования многих конкретных месторождений, как это обычно наблюдается в геологии, мнения расходятся (одно и то же месторождение считается и осадочно-диагенетическим, и гидротермальным, и полигенным). В данной монографии изложена та прямая гидрогеохимическая информация, которая была получена при изучении рассматриваемых месторождений и имела существенное значение при формировании представлений о их генезисе. Очевидно, иное генетическое истолкование их образования должно учитывать имеющиеся гидрогеохимические данные.

Иная картина распределения эпигенетической рудной минерализации наблюдается в опущенных крыльях артезианских бассейнов, где происходит окисление разгружающихся пластовых вод. К очагам разгрузки сероводородных вод нефтегазоносных горизонтов приурочены эпигенетические серные месторождения. Выделения элементарной серы известны в связи со всеми выходами сероводородных вод. Однако крупные ее скопления, входящие в разряд

промышленных месторождений, в нефтегазоносных артезианских бассейнах формируются, как правило, лишь в загипсованных карбонатных породах, т. е. при избытке исходных веществ для образования сероводорода и дефиците катионов, входящих в труднорастворимые сульфиды (в терригенных породах значительная часть, а иногда и весь сероводород связывается в дисульфиды железа и сульфиды других металлов). Бессероводородные железистые воды в местах разгрузки вызывают красноцветное ожелезнение пород. При этом в зонах смешения восходящих железистых и нисходящих кислородных вод образуются полосы красноцветного ожелезнения, секущие литолого-фациальные границы и согласующиеся с гидрогеологическим планом и разрезом. Интенсивное ожелезнение пород известно также вблизи разломов, по которым железистые воды поступают в водоносные горизонты с кислородными водами. Это приразломное ожелезнение, естественно, не обнаруживает преимущественной приуроченности к опущенным крыльям бассейнов и, наоборот, чаще встречается в пределах их приподнятых крыльев с более глубоким проникновением растворенного свободного кислорода в пластовые водоносные горизонты. Такой вид ожелезнения служит четким показателем гидравлической связи разнородных водоносных горизонтов и довольно широко распространен в артезианских бассейнах с инфильтрационными водами в тех водоносных горизонтах, где в результате деятельности кислородных напорных вод минералы железа частично или полностью замещены гидроксидами железа, т. е. в пределах зон пластового окисления. При поступлении по разломам железистых вод и расолов в водоносные горизонты с сероводородными водами развивается интенсивная приразломная пиритизация; поступление углекислых вод может приводить к интенсивной карбонатизации пород, и т. п.

Вышеизложенными данными не ограничиваются все геологические позиции эпигенетического оруденения в водоносных горизонтах артезианских бассейнов. Но и приведенные сведения вполне определенно указывают на большую роль подземных вод в рудообразовании и в эпигенетических изменениях осадочных пород. Очевидно, что артезианский бассейн, или в более общем виде водонапорная система, может рассматриваться как структурно-геологическая единица при прогнозной оценке территорий не только на месторождения подземных вод, нефти и газов, но и на эпигенетические месторождения рудных и нерудных твердых полезных ископаемых.

3. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫЯСНЕНИЮ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По современным воззрениям эпигенетические концентрации полезных ископаемых являются продуктами гидрогеологического развития водонапорных систем земной коры. Это положение наи-

более четко сформулировано А. М. Овчинниковым (1957, 1958) применительно к гидротермальным рудным месторождениям и минеральным водам, А. А. Карцевым (1960) — к залежам нефти и газа, Б. И. Куделиным (1959) — к условиям формирования пресных вод. Представления о гидрогеологических условиях формирования некоторых типов инфильтрационных и гидротермальных рудных месторождений изложены в ряде статей А. И. Германова (1953, 1960, 1961), А. В. Щербакова (1956б, 1963), Е. А. Баскова (1960, 1961, 1968) и других исследователей.

В то же время методы палеогидрогеологического анализа, особенно применительно к условиям формирования рудных месторождений, разработаны еще в слабой степени. Чаще всего при палеогидрогеологических реконструкциях используют результаты палеогеографических и палеогеологических исследований. Интерпретацию этого материала для выяснения палеогидрогеологических условий выполняют с учетом основных теоретических и эмпирических обобщений гидрогеологии, главным образом учения о формировании и зональности подземных вод. Представления о современных гидрогеологических закономерностях строят на основе принципа актуализма, с учетом эволюции геологических и географических условий в геологическом времени.

Чаще всего используют следующие наиболее общие положения учения о формировании и зональности подземных вод.

1. Разделение видов подземных вод на напорные, в том числе пластовые, и безнапорные — грунтовые, инфильтрационные, проникшие в породы после их формирования, и седиментационные, захороненные вместе с осадком.

2. Выделение типов водообмена в зависимости от градиента давления, вызываемого гидростатическим давлением (инфильтрационный водообмен) или геостатическим и геодинамическим (элизионный водообмен).

3. Направление движения подземных вод при инфильтрационном водообмене от поднятий к депрессиям и при элизионном водообмене от площадей с максимальными мощностями покрывающих отложений к участкам, где мощность их уменьшается, с ориентировочными расчетами числа циклов элизионного и инфильтрационного водообмена.

4. Влияние климатической зональности на состав грунтовых и иногда пластовых вод; влияние трансгрессий и регрессий моря на состав подземных вод; зависимость состава подземных вод от степени гидрогеологической раскрытости структур и т. п.

Из результатов физико-химических исследований подземных вод чаще всего используют следующие.

1) Генетические признаки воды, выраженные в виде характерных коэффициентов пропорциональности содержаний отдельных химических элементов $\left(\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}; \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} \text{ и т. п.} \right)$.

2. Определения абсолютного возраста воды по соотношению инертных газов $\left(\frac{\text{He}}{\text{Ar}}\right)$, иногда с учетом содержаний радиоактивных элементов в породах и количества радиогенного аргона.

3. Инерционность изменения состава поровых растворов относительных водоупоров по сравнению с изменениями состава гравитационных вод в водоносных горизонтах (разность скоростей диффузионного и фильтрационного выщелачивания) и т. п.

Кроме того, используются результаты геологической деятельности подземных вод (палеокарст, метасоматические образования и т. п.).

В осадочных породах о деятельности подземных вод свидетельствуют постседиментационные аутигенные минералы и их ассоциации. Возможность их использования для целей палеогидрогеологии отмечали А. В. Щербаков (1956, 1963), Г. А. Каледа (1958), А. И. Перельман (1959а), А. А. Карцев (1960), А. И. Германов (1961) и др. К сожалению, этот вопрос в очень слабой степени освещен в монографии А. А. Карцева, С. Б. Вагина и Е. А. Баскова (1969), посвященной принципам и методам палеогидрогеологических исследований в связи с изучением нефтегазоносности и металлогении районов. При мелкомасштабных палеогидрогеологических исследованиях крупных территорий в какой-то мере допустимо недостаточное изучение вторичных изменений пород. При детальных же исследованиях отдельных месторождений и районов изучение минерало-геохимических следов деятельности подземных вод выступает на первый план в комплексе методов палеогидрогеологических реконструкций (Лисицин и др., 1969, 1970).

Постседиментационные преобразования минерального состава и структуры осадочных пород могут быть связаны с различными геологическими процессами. Наиболее полно изучены и многократно освещены в литературе изменения пород, происходящие при их выветривании на дневной поверхности, а также при погружении в более глубокие зоны земной коры. Характерной чертой этих преобразований является вертикальная зональность минеральных парагенезисов (Гинзбург, 1946, 1957; Коссовская, Шутов, 1956, 1957, 1971; Копелиович, 1958, 1965).

Однако этой группой явлений полностью не исчерпываются все процессы преобразования осадочных пород, на сложность и генетическую неоднородность которых обращали внимание Н. Б. Васюкович (1957), Г. А. Каледа (1958), Н. М. Страхов (1960), А. В. Копелиович (1965) и др. Поскольку одни и те же минералы могут возникать в совершенно различных геологических и гидрогеологических условиях, совершенно очевидно, что наиболее широко используемый в литологии метод стадийного анализа недостаточен для генетической интерпретации новообразований. Часто вторичные изменения осадочных пород объясняют теми или иными геологическими процессами, вероятными в конкретной геологической истории рассматриваемой территории (Копелиович,

1965). Привлечение вероятных геологических процессов для истолкования генезиса изменений осадочных пород не исключает субъективности суждений. Поэтому представляется совершенно необходимой выработка объективных критериев для разделения разновидностей процессов изменения осадочных пород.

Общепризнано, что процессы преобразования осадочных пород в земной коре протекают при непосредственном участии подземных вод. Поэтому в основу разделения и генетической интерпретации результатов этих процессов, очевидно, может быть положена их связь с определенными гидрогеохимическими условиями. Такой подход к решению вопроса уже намечен в ранее опубликованных работах (Каледя, 1958; «Об эпигенетической...», 1961; «Экзогенные...», 1965; «Гипергенные...», 1968; Перельман, 1969; Лисицин и др., 1969б, 1970). На этой основе можно выделить два принципиально разных типа изменений осадочных пород.

1223
В седиментационных бассейнах с относительно застойными водами первого цикла водообмена преобразования пород происходят в результате изменения термодинамических условий без существенного изменения их химического состава, за счет вещества самих пород. Это по существу начально-метаморфические преобразования, имеющие региональное развитие. Для них характерны вертикальная зональность минеральных парагенезисов и широкое проявление изменений фазовых равновесий и структурной перестройки минералов (Коссовская и Шутов, 1956, 1957, 1971; Копелиович, 1958, 1965). Такие преобразования пород свойственны глубоким частям артезианских бассейнов с вертикальной (в стратиграфическом разрезе) гидрогеохимической зональностью, относимых И. К. Зайцевым (1968, 1970) к нижнему гидродинамическому этажу.

В условиях водообмена происходят другого типа преобразования пород — собственно эпигенетические, в том понимании этого термина, которое сложилось в учении о рудных месторождениях. В этом смысле отличие эпигенетических преобразований осадочных пород от их начально-метаморфических изменений близко к отличию метасоматизма от метаморфизма в понимании Д. С. Коржинского (1950, 1962).

Собственно эпигенетические преобразования осадочных пород получают преимущественное развитие в артезианских бассейнах областей тектонической активизации, особенно в межгорных и предгорных бассейнах с горизонтальной (в пределах отдельных водоносных комплексов) гидрогеохимической зональностью. На равнинных территориях эпигенетические изменения осадочных пород проявляются в верхних частях артезианских бассейнов, в пределах верхнего гидродинамического этажа, по И. К. Зайцеву (1968), а также в очагах разгрузки пластовых вод из одних водоносных комплексов в другие.

Наибольший прогресс в изучении собственно эпигенетических изменений осадочных пород, в способах их установления и отличия



от сингенетических достигнут исследователями экзогенных месторождений урана. Основные принципы выделения этих изменений были изложены выше. Здесь следует добавить, что при начальном метаморфическом преобразовании пород в отсутствие водообмена также имеет место некоторый перенос вещества, осуществляемый главным образом путем молекулярной диффузии. При эпигенетическом преобразовании осадочных пород основное значение имеет конвективный перенос вещества в движущемся растворе. Следовательно, разделение начально-метаморфических и эпигенетических преобразований осадочных пород имеет как геологическую, так и физическую основу.

Изменения гидрогеологической ситуации в ходе геологической истории района могут приводить к резким изменениям состава подземных вод и направления их движения, в результате чего возникают иные минеральные образования, свидетельствующие о стадийности эпигенетического минералообразования в осадочных породах.

Признаками стадийности эпигенетического минералообразования являются коррозионные и секущие взаимоотношения аутигенных минералов, минеральных ассоциаций и зон их развития. В отдельных случаях основанием для отнесения к разным стадиям минералообразования может быть также противоречие между наблюдаемой сменой минеральных ассоциаций в пространстве и возможностью ее формирования единым геохимическим процессом.

Последовательность развития определенных минеральных ассоциаций позволяет судить об изменениях во времени состава подземных растворов, действовавших на породу, а характер эпигенетической зональности, кроме того, о направлении их движения. Поэтому изучение эпигенетических изменений осадочных пород, их стадийности и зональности является одним из важнейших методов крупномасштабных палеогидрогеологических реконструкций.

При выяснении геохимических условий рудообразования наиболее достоверные генетические выводы могут быть получены, когда имеется возможность комплексного изучения минералогическо-геохимической и гидрогеохимической зональностей рудовмещающих отложений. Сопоставление этих зональностей мы считаем обязательным при выяснении условий эпигенетического минералообразования (Лисицин и др., 1969). Поскольку эпигенетическое оруденение обычно является составной частью рудоконтролирующей эпигенетической зональности вмещающих пород, выяснение условий образования последней подразумевает и установление условий формирования руд.

В осадочных породах могут наблюдаться три варианта взаимоотношений между гидрогеохимической и эпигенетической зональностями интересующей стадии: полное соответствие, несоответствие при сохранении общего плана зональностей, полное несоответствие.

Под полным соответствием эпигенетической и гидрогеохимической зональностей в данном случае понимается приближение к состоянию химического равновесия между характерными аутигенными минералами породы и соответствующими компонентами водного раствора.

Следует отметить, что приближение к состоянию химического равновесия между подземной водой и осадочной породой может наблюдаться только в крайне редких случаях. Как правило, в породе присутствуют неизменные минералы или их реликты, термодинамически неустойчивые в данной гидрогеохимической среде. К состоянию химического равновесия с водным раствором приближаются лишь минералы последней стадии эпигенетических изменений осадочных пород.

В тектонически активных районах минералы этой последней стадии могут находиться в виде тонких пленок устойчивых продуктов изменения, в определенной степени предохраняющих ранее образованные минералы от их дальнейшего разложения, например корки глинистых минералов типа каолинита или галлуазита на полевых шпатах, пленки гидрооксида или карбоната на сульфидах и т. п. Поэтому установление минеральных новообразований последней стадии эпигенетических изменений, когда она проявлена слабее предыдущих, требует особого внимания.

В случае, когда современные гидрогеохимические условия полностью соответствуют условиям рудообразования, т. е. процесс рудообразования продолжается в настоящее время, физико-химические условия минералообразования устанавливаются непосредственно и весьма достоверно.

В случае несоответствия рудоконтролирующей эпигенетической и современной гидрогеохимической зональностей, но при сохранении общего их плана, а также при нарушении этого соответствия в локальных тектонических структурах, осложняющих строение артезианского бассейна, остается возможность решения генетических вопросов эпигенетического рудообразования на основе сопоставления преобразований пород с гидрогеохимической зональностью этого бассейна в целом.

При полном несоответствии современных гидрогеохимических условий и эпигенетической зональности генетическую интерпретацию изменений пород легче всего проводить по аналогии с современными процессами преобразования пород подземными водами, поскольку нет оснований полагать, что в геологическом прошлом процессы взаимодействия подземных вод с водовмещающими породами проходили по иным химическим законам, чем в настоящее время.

При отсутствии изученных современных аналогов объективное истолкование фактического материала возможно путем физико-химического анализа минеральных парагенезисов. Наиболее надежные результаты могут быть получены при термодинамическом

обосновании представлений об условиях минералообразования и проверке их экспериментальными данными.

Вышеуказанные соображения об ограничениях применения собственно гидрогеохимических методов при выяснении условий образования отдельных месторождений, сформировавшихся при изменяющейся геологической ситуации, вызваны малой инерционностью состава подземных вод в каждом участке, их чуткой реакцией на изменение условий. В обычных случаях при исследовании состава гравитационных вод мы получаем информацию о современном геохимическом процессе, иногда существенно отличающемся от того процесса, при котором происходило формирование руд. Правда, инерционность состава вод возрастает в ряду гравитационные воды — поровые воды относительных водоупоров — газовой-жидкие включения в минералах. Однако из-за методических сложностей исследования состава поровых растворов и газовой-жидких включений проводятся лишь в отдельных специализированных лабораториях и еще не получили распространения при изучении экзогенных эпигенетических месторождений.

Другой возможностью получения информации о составе подземных вод рудной стадии является одновременный анализ гидрогеохимических условий на многих месторождениях со сходными особенностями, но разного «геохимического возраста».

В общем виде геохимическая «жизнь» месторождения в верхней части земной коры складывается из периодов его формирования, сохранения в недрах и разрушения под влиянием гипергенных факторов. В период формирования эпигенетического месторождения содержание рудных элементов в водах, поступающих в его пределы, больше, чем в вытекающих водах. В этих случаях возможно непосредственное выяснение геохимических условий рудообразования путем сопоставления результатов анализов состава подземных вод перед рудными телами и за ними по направлению потока подземного раствора. В сформировавшемся и сохранным месторождении содержания рудных элементов в пределах рудных тел и за их контурами остаются примерно одинаковыми. Условия для сохранения сформировавшегося оруденения могут возникнуть в результате «затопления» его подземными растворами, не агрессивными по отношению к рудам, значительного уменьшения проницаемости рудовмещающих пород, а также снижения поступления рудообразующих растворов, вызванного изменением тектонического режима территории. Разрушающееся месторождение характеризуется наличием водного потока рассеяния рудной минерализации, возникающего за счет ее растворения подземными водами. Процесс разрушения месторождения подземными водами обычно начинается задолго до его выхода на дневную поверхность. На этом основаны гидрогеохимический метод поисков и возможность обнаружения рудных тел и месторождений, не имеющих выходов на дневную поверхность. Процесс разрушения месторождений подземными водами сопровождается также перераспреде-

нием и преобразованием рудного вещества, поэтому при исследовании состава подземных вод разрушающихся месторождений получают информацию о гидрогеохимических условиях эпигенетического преобразования руд и формирования вторичных минералов.

Опыт гидрогеохимических исследований показал, что большая часть экзогенных эпигенетических месторождений в покровных осадочных формациях относится к категории формирующихся и сохранных, а к разрушающимся относятся в основном рудопроявления и отдельные части (фланги и верхние части рудных тел) сохранных месторождений. Из этого не следует, что только рудопроявления дают водные потоки рассеяния, но по контрастности проявления они практически не отличимы от аномалий, вызываемых крупными месторождениями. Поэтому разбровка гидрохимических аномалий, связанных с месторождениями и с непромышленными рудопроявлениями в проницаемых породах покровных осадочных формаций, требует дополнительно к ареальному гидрогеохимическому методу поисков обязательного применения методов региональной гидрогеохимической оценки перспектив рудоносности территорий.

Из всего вышеизложенного становится очевидным, что всестороннее выяснение условий образования экзогенных эпигенетических месторождений представляет собой комплексную геологическую задачу, решаемую с помощью разных методов исследования. Собственно гидрогеохимические исследования являются необходимой и важной составной частью методических приемов при реконструкции процесса рудообразования.

4. КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

Объектом гидрогеохимических исследований являются подземные воды, прежде всего их химический состав, изучаемый в тесной взаимосвязи с составом водовмещающих пород. В силу сложившейся специализации гидрогеохимии основной объем времени затрачивают на сбор, анализ и обобщение результатов исследований химического состава подземных вод, при менее детальном изучении геологического строения и гидрогеологических условий изучаемой территории, вещественного состава горных пород.

Существующие методы химического, спектрального, бактериологического и других видов анализов не гарантируют количественного определения всего набора ионов и соединений, органических веществ, всех групп микрофлоры и продуктов лизиса бактериальных тел, содержащихся в природных водах. Многокомпонентность и, главное, не полностью устанавливаемый химический состав — принципиально отличают природные воды от искусственных растворов, на которых базируются наши знания о химии водных растворов. Это ограничивает приложение результатов физико-химических исследований искусственных растворов к природным процессам.

Известно также, что не все химические процессы и реакции могут протекать в природных условиях. В этом состоит известное отличие геохимии от химии. Вместе с тем, как отмечено в начале данной главы, физико-химический анализ природных явлений представляется единственно научным путем проверки эмпирических закономерностей, устанавливаемых при гидрогеохимической документации и картировании. С помощью экспериментального воспроизведения природного процесса, а также анализа природных условий на основе сведений из химии водных растворов можно проверить степень достоверности положений, устанавливаемых на основе полевых гидрогеохимических и общегеологических методов исследования. Кроме того, использование физико-химических методов при анализе гидрогеохимического материала ставит на более точную основу количественных зависимостей пространственно-временные соотношения, устанавливаемые собственно геологическими методами, дает возможность приблизиться к пониманию пространственных соотношений и степени их причинной обусловленности.

При анализе химических равновесий и их изменений в ходе геологических процессов широкое применение находят термодинамические методы анализа.

Термодинамический подход к анализу химических и физико-химических явлений изложен в многочисленных руководствах по химической термодинамике (Карпетянц, 1953; Акопян, 1963; Эверет, 1963 и др.). Имеется большое число специальных монографий, освещающих приложении методов термодинамики к геологии и геохимии. Наиболее четкой, строгой и вполне доступной для геологов формой изложения материала отличаются книги Р. М. Гаррелса (1962), Р. Керна и А. Вайсброда (1966), Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968), М. Ф. Стащука (1968) и С. И. Смирнова (1971). В связи с этим нет необходимости подробно излагать обоснование термодинамического подхода к анализу гидрогеохимического материала и можно ограничиться лишь краткой характеристикой основ и положений, использованных в данной работе.

Термодинамическими методами анализируются три вида систем: изолированные, закрытые и открытые. Системой называют часть вселенной, произвольно выбранную для рассмотрения; все остальное называется окружающей средой. Процесс в изолированной системе протекает без обмена с окружающей средой веществом или энергией. Закрытая система может обмениваться с окружающей средой только энергией, а открытая — как энергией, так и веществом. Гидрогеохимические процессы, как правило, происходят в открытых системах. Кроме того, природные процессы в целом являются неравновесными или необратимыми. Для таких процессов уравнения классической термодинамики выражаются неравенствами и потому не могут быть использованы для количественных расчетов. При анализе необратимых систем использу-

ются методы термодинамики необратимых процессов, предусматривающие применение помимо исходных положений и выводов классической термодинамики дополнительных постулатов, полученных на основе эмпирических наблюдений.

Наиболее важно аксиоматическое положение о том, что в каждой макроскопически малой части системы существуют все термодинамические функции состояния. Иными словами, хотя система в целом не находится в равновесии, предполагается локальное или мозаичное равновесие в макроскопически небольших частях системы (Коржинский, 1950).

Экзогенные низкотемпературные процессы отличаются особенно сильной неравновесностью. Поэтому при конкретном применении методов термодинамики к гидрогеохимии экзогенных процессов, очевидно, необходима проверка степени обратимости исследуемых систем. Приложение расчетных уравнений допустимо лишь к действительно обратимым системам или к обратимой части химических равновесий. Способы такой проверки в данной работе изложены в соответствующих разделах при обсуждении конкретного материала.

Одним из критериев состояния химического равновесия между подземными водами и минералами горных пород является нарушение прямо пропорциональной зависимости между содержаниями отдельных химических элементов в растворе и их содержаниями в твердой фазе. Иными словами, состоянию химического равновесия подземных вод и минералов отвечает условие насыщения водного раствора. В таких случаях для однородной гидрогеохимической среды (в пределах одной гидрогеохимической зоны) с учетом степени необратимости рассматриваемой реакции возможно использование математического аппарата химической термодинамики.

Основой теоретического анализа химических равновесий служит закон действующих масс, сформулированный в середине прошлого столетия. Он выражается в том, что отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей реагентов, где активности возведены в степени, равные численным значениям коэффициентов соответствующих веществ или ионов, участвующих в реакции, при данных температуре и давлении — величина постоянная, т. е. в реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_a \text{ (константа равновесия).}$$

Заменой стехиометрической концентрации активностью учитывается степень отклонения реального влияния веществ от их идеального поведения в бесконечно разбавленных растворах при любом установившемся равновесии. Активность является, таким образом, эффективной концентрацией, при которой идеальный раствор приобретает свойства реального раствора. Введением

активности формально учитывается все то, что отличает реальный раствор от идеального и что еще не поддается строгому количественному учету (суммарный эффект электростатического взаимодействия между ионами, эффект гидратации и т. п.).

Отношение активности компонента a_i в растворе к его концентрации m_i называется коэффициентом активности

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \text{ или } a_i = \gamma_i m_i.$$

В бесконечно разбавленном растворе активности совпадают с концентрациями и, следовательно, $\gamma_i = 1$.

С термодинамической точки зрения коэффициент активности отвечает той дополнительной работе, которую при постоянной температуре и давлении необходимо затратить для преодоления силы взаимодействия при переносе одного моля компонента идеального раствора в реальный раствор той же концентрации. Чем менее концентрированный раствор, тем меньше эта работа. В случае бесконечно разбавленного раствора она обращается в ноль. В сильно концентрированных растворах работа, затрачиваемая при разбавлении на преодоление притяжения между отдельными частицами, особенно, если эти частицы несут заряд, становится столь большой, что коэффициент активности может быть больше единицы и, следовательно, активная концентрация становится больше фактической концентрации.

Теоретические вычисления коэффициентов активности базируются на представлениях о природе и действии сил, вызывающих отклонение раствора от идеального состояния. Существует два крайних течения в объяснении отклонения взаимодействия растворенных веществ от их взаимодействия в идеальном растворе: физическая теория, основанная на учете энергетического взаимодействия между ионами, и химическая, учитывающая химическую гидратацию растворенных веществ. Г. И. Микулин (1968) показал, что ни физическая, ни химическая теория в отдельности не могут объяснить установленную опытным путем зависимость термодинамических свойств от концентрации раствора. Влияние учета физических и химических факторов нагляднее всего проявляется в характерном ходе кривых зависимости логарифма коэффициента активности от корня квадратного из концентрации электролита для водных растворов типа NaCl, HCl и др. (рис. 2).

В разбавленных растворах, для которых влияние химической гидратации еще незначительно, экспериментальные кривые близки к предельной прямой физической теории Дебая — Гюккеля, направленной от начала координат наклонно вниз. С ростом концентрации раствора под влиянием все возрастающего влияния химической гидратации из-за уменьшения числа молекул «свободной» воды кривые начинают изгибаться вверх, проходя через минимум и поднимаясь в соответствии с теоретической кривой.

Удовлетворительное соответствие экспериментальных данных физической теории Дебая — Гюккеля в разбавленных растворах электролитов является причиной ее популярности и использования при теоретических обоснованиях и расчетах как в химии, так и в геохимии. По существу, только в разбавленных растворах наблюдается хорошее согласие расчетов с экспериментами, из-за чего только к ним уверенно прилагаются расчетные методы анализа.

При расчетах химических равновесий большую помощь оказывает понятие «ионная сила раствора», которое позволяет оценить влияние нескольких электролитов на данный электролит в общем растворе. Ионная сила раствора представляет собой полусумму произведений молярностей m_i на квадрат заряда z_i каждого иона, т. е.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2,$$

и позволяет учесть электростатическое взаимодействие разноименных ионов.

Коэффициент активности по теории Дебая — Гюккеля определяют по следующему уравнению

$$\lg \gamma = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}},$$

где A и B — характерные константы растворителя, в частности воды, при данной температуре и давлении;

a_i — множитель, зависящий от эффективного диаметра данного иона. При расчетах пользуются табличными данными этих коэффициентов — из справочников и соответствующих монографий.

Часто в практике расчетов используется близость численных значений коэффициентов активностей ионов одинакового заряда при данной ионной силе. В этих случаях пользуются табличными значениями коэффициентов активностей ионов определенного заряда в зависимости от ионной силы раствора.

В данной работе при определениях активностей ионов в подземных водах принят последний способ. Такое огрубление метода определения коэффициентов активностей вполне оправдывается не всегда высокой точностью исходных констант химических равновесий, применяемых при расчетах. При ионной силе больше 0,1 расчеты на основе физической теории активности становятся мало надежными, и для целей данной работы использовались константы химических равновесий, определенные в растворах с ионной силой, близкой к ионной силе рассматриваемых подземных вод. В этих

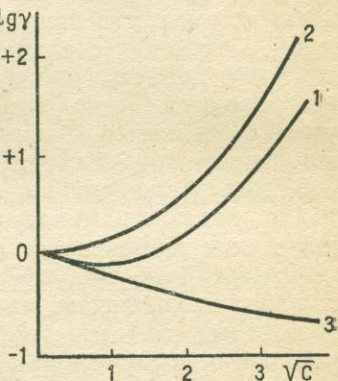


Рис. 2. Влияние физического и химического факторов на зависимость коэффициента активности электролита от концентрации (по Г. И. Микულიну, 1968).

1 — кривая $\lg \gamma = f(\sqrt{C})$ для водного раствора LiCl при 25°C; 2 — влияние химического фактора; 3 — влияние физического фактора

случаях уравнения химического равновесия составлялись для стехиометрических концентраций.

В пределах применимости теории химической активности можно, как известно, использовать уравнения взаимосвязи между термодинамическими потенциалами, константами химических равновесий и реальными концентрациями компонентов в растворе. При этом термодинамические параметры, полученные на основе наиболее точных экспериментальных данных для относительно простых систем, могут быть применены к изучению химических равновесий в сложных системах, экспериментально не изученных. Хотя механизм процесса и структура вещества термодинамикой не рассматриваются, очень важным достоинством термодинамического расчета является возможность определения принципиальной вероятности или невероятности процесса, что позволяет избежать неверных заключений и постановки заведомо неудачных опытов.

При термодинамическом анализе химических процессов, происходящих с изменением состава системы, используется понятие «химический потенциал». Химический потенциал вещества представляет собой фактор интенсивности его химической энергии. При постоянных температуре и давлении в условиях химического равновесия химический потенциал представляет собой парциальную мольную свободную энтальпию или, что то же, изобарно-изотермический потенциал (изобарный потенциал).

В стандартном состоянии, т. е. при 1,013 бар, 25°С и активностях, равных единице, изменение изобарного потенциала — ΔZ^0 реакции, связано с константой химического равновесия уравнением

$$\Delta Z_p^0 = -RT \ln K_a.$$

где $\Delta Z_p^0 = \Delta Z^0$ продуктов реакции — ΔZ^0 реагентов. Следовательно, изменение стандартного изобарного потенциала пропорционально константе химического равновесия, отражающей закон действующих масс, или, другими словами, это та же константа, но выраженная не в относительных, а в тепловых единицах. Подставляя в уравнение численные значения постоянных величин, имеем:

$$\Delta Z_p^0 = -0,001987 \text{ ккал/град} \cdot 2,303 \cdot T \lg K_a.$$

$$\Delta Z_p^0 = -4,575T \lg K_a, \text{ а для } 25^\circ \text{С (298,15}^\circ \text{К)}$$

$$\Delta Z_p^0 = -1,364 \lg K_a.$$

В более общем виде, характеризующем любую химическую реакцию, связь изменения изобарного потенциала с константой химического равновесия определяется уравнением изотермы реакции

$$\Delta Z_p = \Delta Z_p^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad \Delta Z_p = RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} - RT \ln K_a.$$

Для 25° С и 1,013 бар, подставляя численные значения постоянных величин, имеем:

$$\Delta Z_p = -1,364 \lg K_a \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

В электрохимических реакциях, т. е. в реакциях с участием электронов, изменение изобарного потенциала связано с максимальной э. д. с. (E) уравнением:

$$\Delta Z_p = nFE \text{ или } E = \frac{\Delta Z_p}{nF},$$

где n — число участвующих в реакции электронов;

F — число Фарадея = 23,06 ккал/г · экв.

В стандартных условиях, т. е. при активностях всех веществ, равных единице, изменение стандартного изобарного потенциала определяется соответственно уравнениями

$$\begin{aligned} \Delta Z^0 &= nFE^0, \\ E^0 &= \frac{\Delta Z^0}{nF}, \end{aligned}$$

где E^0 — величина напряжения реакции при активностях всех веществ, равных единице.

Но поскольку

$$\begin{aligned} \Delta Z_p^0 &= -RT \ln K_a, \text{ то} \\ E^0 &= -\frac{RT}{nF} \ln K_a. \end{aligned}$$

т. е. E^0 — константа химического равновесия, выраженная в электрических единицах. Для 25° С и 1,013 бар, подставляя численные значения постоянных величин, имеем:

$$E^0 = -\frac{0,06}{n} \lg K_a.$$

Если в уравнении изотермы реакции

$$\Delta Z_p = \Delta Z_p^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

выразим $\Delta Z_p^0 = nFE^0$, а $\Delta Z_p = nFE$, тогда

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Для 25° С и 1,013 бар уравнение имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

где $\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$ — отношение активностей окисленных к восстановленным формам веществ.

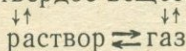
За ноль отсчета принят потенциал ионизации газообразного водорода при 1,013 бар и активности, равной единице, т. е. стандартный водородный полуэлемент. Потенциал, измеренный относительно водородного полуэлемента, обозначают E_h , и тогда уравнение изотермы реакции в электрических единицах для 25°С и 1,013 бар приобретает следующий общий вид:

$$E_h = E^0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Поскольку под химическим составом природных вод принято понимать весь сложный комплекс солей, ионов, газов, коллоидов минерального и органического происхождения, который в них растворен в естественных условиях (Алекин, 1952), то очевидно, что выяснение свойств раствора посредством изучения влияния всех его отдельных составляющих затруднительно, а точнее, при современном состоянии анализа вод и невозможно. Поэтому важным является выбор наиболее общих характеристик, которые должны отражать свойства раствора.

Непрерывные изменения химического состава подземных вод затрудняют проведение границ между водами различного состава. Поэтому в классификациях подземных вод по их химическому составу разграничение проводится по условным количественным градациям, отражающим комбинации между основными шестью компонентами их ионно-солевого состава: HCO_3 , SO_4 , Cl , Ca , Mg , Na . Таковы классификации С. А. Щукарева (1934 г.), В. А. Приклонского (1935 г.), В. А. Сулина (1941 г.), О. А. Алекина (1946 г.) и др., приведенные, например, в Справочнике гидрогеолога (1962). Непрерывность изменения ионно-солевого состава вод обуславливает также широкое применение графических способов систематизации химических анализов вод.

Геохимическую обстановку в подземных водах характеризуют обычно по их газовому составу. На исключительно важное генетическое значение газов как наиболее чутких индикаторов геохимических процессов неоднократно указывал В. И. Вернадский. Обращая внимание на повсеместную взаимосвязь и взаимопроникновение в системе твердое вещество, он писал, что вода, проникаю-



щая в данный минерал или данную породу, всегда содержит газ, отвечающий тому равновесию, в котором создан ее химический состав (Вернадский, 1929).

Взаимосвязь условий формирования минеральных вод с их газовым составом положена А. М. Овчинниковым (1955) в основу

выделений трех геохимических обстановок: окислительной (воздушные газы N_2 , O_2 , CO_2 и др.), восстановительной (CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 и др.) и метаморфической (CO_2 и др.). В платформенных областях А. М. Овчинников выделял только две обстановки — окислительную и восстановительную.

По характеру поведения урана в подземных водах А. И. Германов («Некоторые...», 1959; 1963) между окислительной и восстановительной обстановками выделил переходную. Последняя характеризуется отсутствием как кислорода, так и газообразных продуктов анаэробного окисления органического вещества. Эта зона азотных и углекисло-азотных вод наибольшее развитие получает в породах, не содержащих биологически активного органического вещества.

А. И. Перельман (1961) для зоны гипергенеза предложил выделять три обстановки водной миграции: окислительную (в водах содержится свободный кислород), восстановительную без сероводорода (глеевую) и восстановительную с сероводородом (сероводородную). Из других показателей обстановку водной миграции, по А. И. Перельману, определяют прежде всего величина рН и частично величина общей минерализации воды. Следовательно, геохимические различия вод зоны гипергенеза А. И. Перельман определяет на основе качественной характеристики по газовому составу с использованием количественных признаков ионно-солевого состава. Применительно к урану на основе комбинации указанных признаков им выделены 12 обстановок водной миграции этого элемента.

Ряд авторов выделяет основные обстановки формирования состава подземных вод по комплексу показателей. Типичны в этом отношении критерии окислительно-восстановительных обстановок А. В. Щербакова (1956а, 1968), в которые включены величины Eh, содержания в водах свободного кислорода, сероводорода, нитрит- и нитрат-ионов, аммония, содержание двухвалентного марганца, закисного и окисного железа, а также минералы железа и меди в породах и т. п.

В наших исследованиях в основу качественного различия гидрогеохимических сред также положен характерный газовый состав. Наличие в водах растворенного кислорода непосредственно указывает на окислительную среду, наличие сероводорода также определенным образом характеризует геохимическую обстановку. Очевидно, в последнем случае, процессы окисления протекают в бескислородной среде, причем по отношению ко многим разновалентным химическим элементам обстановка здесь восстановительная. Органические вещества биохимически окисляются здесь частично до CO_2 , который накапливается в водах вместе с сероводородом. Глубже, с прекращением биохимической сульфатредукции, в газовом составе вод остаются преимущественно углеводороды, хотя естественно, что углеводородные газы обычно содержатся и в сероводородных водах. Для углеводородных вод без сероводо-

рода характерны повышенные концентрации закисного железа, достигающие в пластовых водах осадочных пород сотен миллиграммов в литре воды.

Бескислородную и бессероводородную обстановку А. И. Перельман (1958) назвал глеевой, но в последнее время (1968) он дал глеевой обстановке более широкое толкование, включив сюда и воды с небольшими количествами растворенного кислорода и сероводорода.

Как будет видно из дальнейшего, наиболее активным восстановителем в бессероводородной восстановительной для железа обстановке является водород, находящийся в свободном виде или в составе органических соединений. Однако методические трудности прямого определения малых концентраций водорода заставили искать другой типоморфный компонент состава вод, легко определяемый и постоянно присутствующий в бескислородных и бессероводородных водах. Этим компонентом является закисное железо, обычно не обнаруживаемое в кислородных и сероводородных пластовых водах осадочных пород. Эти три характерных компонента-антагониста — O_2 , H_2S , Fe^{II} — и положены в основу качественного разделения гидрогеохимических сред в данной работе.

Для количественной характеристики гидрогеохимической среды обычно используют величину и характер общей минерализации воды, определяющие основной ионно-солевой фон и выражаемые в виде хорошо известной формулы М. Г. Курлова. Однако при изучении поведения в подземных водах не только основных компонентов, но и микрокомпонентов, этой характеристики недостаточно. Необходимо дополнительно иметь такие показатели среды, которые были бы приложимы к природным водам любого состава и отражали состояние химического равновесия всех компонентов раствора.

Таковыми дополнительными показателями, удовлетворяющими всем поставленным условиям, за исключением случаев, которые будут отмечены ниже, являются величины Eh и pH . При гидрогеохимических исследованиях характеристика подземных вод обычно включает измерение pH . Данные же о Eh подземных вод, а особенно одновременные замеры Eh и pH , к сожалению, все еще редки.

Величина pH , представляющая собой обратный логарифм активности водородных ионов, служит количественной мерой кислотности и щелочности раствора. Это ее свойство проистекает из того общеизвестного положения, что при постоянных температуре и давлении произведение активностей ионов водорода и гидроксидов равно ионному произведению воды. Строго говоря, вода диссоциирует на ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксиды OH^- . Однако выражение активности гидроксония в виде активности иона водорода H^+ не влияет на результаты всякого рода расчетов, и поэтому вместо H_3O^+ обычно пишут H^+ (Надеинский, 1959).

Окислительно-восстановительный потенциал, выраженный в электрических единицах, служит количественной мерой окислительно-восстановительной способности веществ потому, что реакции окисления—восстановления сопровождаются переходом электронов от одного реагента к другому. Поскольку свободные электроны не могут накапливаться в растворе (электронейтральность раствора сохраняется), процесс окисления всегда сопровождается одновременным протеканием другого процесса, при котором электроны потребляются, т. е. всякое окисление одного вещества есть одновременное восстановление другого вещества. Величиной, определяющей направление, в котором протекает окислительно-восстановительный процесс, является химический потенциал электронов μ_e . Последний связан с активностью электронов термодинамическим соотношением (Захарьевский, 1967):

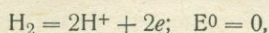
$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln a_e,$$

где μ_e^0 — стандартный химический потенциал электронов;

a_e — активность электронов.

Активность электронов понимается здесь в термодинамическом смысле, т. е. в смысле вероятности их появления. Эта вероятность тем больше, чем сильнее восстановительные свойства растворенных веществ, способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Измерить электрический потенциал в растворе нельзя, но можно измерить разность потенциалов. Принято, что потенциал ионизации газообразного водорода в стандартном состоянии равен нулю:



Потенциал, измеренный по отношению к потенциалу ионизации газообразного водорода, обозначается E_h . Он дает возможность сравнения разных окислительно-восстановительных систем.

В качестве электрода сравнения может быть использован и любой другой электрод с точно фиксированным значением потенциала. Для удобства работы вместо водородного полуэлемента используют насыщенный каломельный электрод, реже хлор-серебряный, хлор-таллиевый и др. При выражении потенциала в виде E_h к измеренной разности потенциалов приплюсовывают потенциал электрода сравнения относительно водородного полуэлемента.

Для измерения окислительно-восстановительного (редокс-) потенциала в паре с электродом сравнения используют электроды из благородного металла, не участвующего в окислительно-восстановительных реакциях. Наилучшие результаты дают гладкие платиновые электроды, хотя и они имеют пределы применимости.

Платиновый электрод дает информацию о редокс-потенциале раствора только в том случае, когда концентрации хотя бы одного вещества, образующего окислительно-восстановительную пару,

больше 10^{-5} м. При значительно меньших концентрациях редокс-систем (10^{-6} — 10^{-7} и менее) гладкий платиновый электрод отражает концентрацию только водородных ионов (Пещевицкий и др., 1967). Зависимость измеренных значений E_h от рН в последнем случае, по данным указанных авторов, определяется уравнением: $E_h = 0,88 - 0,059 \text{ рН}$.

Это уравнение, очевидно, можно использовать для решения вопроса о возможности измерения редокс-потенциала гладким платиновым электродом в растворе неизвестного состава. Для этого необходимо сравнить измеренное значение E_h с рассчитанным по вышеприведенному уравнению. Значительное различие (величины ΔE_h больше 20 мВ) указывает на присутствие в растворе окислительно-восстановительных систем, т. е. измеренная величина E_h соответствует редокс-потенциалу раствора.

В водах, для которых вышеуказанное различие невелико, потенциал платинового электрода может и не отражать окислительно-восстановительного состояния раствора, являясь функцией активности ионов водорода.

Попутно следует отметить, что в большей части окислительно-восстановительных реакций органических веществ, например в реакциях гидрирования и дегидрирования, электроны переносятся с помощью электронодоноров — атомов водорода, с сохранением валентности всех других элементов как в окисленном, так и в восстановленном состояниях. Для таких процессов М. С. Захарьевский (1967) считает более удобным пользоваться не измерением величин E_h , а измерением окислительного напряжения ϵ , которое представляет собой редокс-потенциал по отношению к водородному электроду при измеренной в исследуемом растворе величине рН:

$$\epsilon = E_h - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+},$$

что для 25°C и 1 бар приобретает вид: $\epsilon = E_h + 0,06 \text{ рН}$. Когда окислительно-восстановительные реакции с участием ионов водорода протекают таким образом, что заряды частиц всех других веществ не изменяются, то окислительное напряжение ϵ не зависит от рН, тогда как E_h изменяется с изменением рН. Применение в качестве нуля отсчета водородного электрода при том же значении рН позволяет производить измерения окислительно-восстановительного потенциала в элементе без переноса: стеклянный электрод с водородной функцией — индифферентный электрод из благородного металла. Такой способ отсчета потенциала является единственно возможным также при измерениях в неводных средах, в которых сравнение с нормальным водородным электродом крайне ненадежно из-за большой величины диффузионного потенциала и отсутствия единой шкалы рН.

Нетрудно заметить, что окислительное напряжение близко к понятию о rH_2 , введенному Кларком еще в 1923 г. по аналогии с понятием о рН. rH_2 представляет собой отрицательный десятич-

ный логарифм равновесного давления водорода в исследуемой системе:

$$r_{\text{H}_2} = -\lg P_{\text{H}_2} = \frac{E_h}{0,03} + 2p\text{H}.$$

Поскольку $\varepsilon = E_h + 0,06 p\text{H}$, то $\varepsilon = 0,03 r_{\text{H}_2}$, т. е. это парциальное давление водорода, но выраженное в электрических единицах. Поскольку r_{H_2} непосредственно не измеряется, а вычисляется из экспериментальных величин E_h и $p\text{H}$ или ε , а также по той причине, что в области «нейтральной» в окислительно-восстановительном отношении (Pourbaix, 1949) величина r_{H_2} так мала, что лишена физического смысла, большинство исследователей отказалось от употребления r_{H_2} . Однако при исследовании равновесий в биологических системах, в которых водород является электронодонором, и в других случаях, когда число протонов, участвующих в реакциях, равно числу электронов, использование r_{H_2} и ε удобно для практических целей.

Подземные воды отличаются химическим равновесием, устанавливающимся в весьма сложной по составу многокомпонентной системе. Часто это система с неустойчивым термодинамическим равновесием, и установившееся значение E_h в ней отвечает стационарному потенциалу (Томашов, 1959). В общем виде связь между E_h и $p\text{H}$ в условиях равновесия разных химических реакций выражается уравнением (Л. Баас Бекинг и др., 1963):

$$E_h = E^0 + 0,06 \frac{m}{n} p\text{H},$$

где m — количество протонов;

n — количество электронов, участвующих в реакции.

Как видно, градиент линии равновесия отдельной реакции может изменяться от нуля до бесконечности. Поэтому выражения обоих параметров через один допустимы только в частных случаях.

Из вышеизложенного следует, что в растворах, содержащих химически обратимые системы, редокс-потенциал является термодинамической характеристикой, которая зависит от химического состава и соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Это позволяет применять измерения E_h как метод изучения взаимодействия веществ в растворах и как метод измерения термодинамических величин. В средах сложного, химически недостаточно определенного состава, а также в средах, содержащих малообратимые системы, редокс-потенциал имеет значение физико-химического параметра, величина которого в значительной степени определяет течение процессов, идущих в среде. В таких растворах редокс-потенциал играет роль «фактора среды», имеющего термодинамическое значение. Под фактором среды понимается параметр, величина которого зависит от состава и свойств среды и изменения которого могут вызвать изменения в химических процессах, протекающих в среде (Захарьевский, 1967).

Термодинамическое значение фактора среды состоит в том, что в зависимости от его величины вещества находятся в окисленном состоянии или в восстановленной форме или имеют определенное соотношение окисленной и восстановленной форм. В соответствии с этим в растворе могут протекать различные реакции, в которых участвует окисленная или восстановленная форма вещества.

Использование таких показателей среды, как Eh и pH на фоне характера и величины общей минерализации подземных вод, позволяет применять в гидрогеохимии методы химической термодинамики для понимания, а в ряде случаев и предвидения поведения отдельных элементов в растворе сложного, не полностью известного состава (Лисицин, 1963). Согласно Пурбо (1949), любую реакцию в водном растворе можно выразить в такой форме, что кроме интересующих нас компонентов *A* и *B* в нее войдут только молекулы воды H_2O , водородные ионы (протоны) H^+ и электроны e^- . В общем виде такая реакция принимает вид: $aA + bB + cH_2O + mH^+ + ne^- = 0$. Равновесные условия реакции в этом случае отчетливо выражаются как функции двух независимых переменных: pH, который определяет влияние протонов, и Eh, который отражает влияние электронов. Естественно, что не во всех случаях Eh и pH влияют на течение реакции. Это видно из приведенной классификации возможных реакций в водном растворе (табл. 1).

Таблица 1

Классификация возможных реакций в водных растворах (Pourbaix, 1949)

Тип реакции	Реакции без окисления	
	H^+ и e^- не участвуют	H^+
Гетерогенная газ/раствор	$H_2O_{(г)} = H_2O_{(ж)}$ $CO_{2(г)} = CO_{2(р)}$	$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+$
Гомогенная	$CO_{2(р)} + H_2O = H_2CO_{3(р)}$	$H_2O = H^+ + OH^-$
Гетерогенная раствор/твердая фаза	$H_2O_{(ж)} = H_2O_{(тв)}$	$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$
Тип реакции	Реакции с окислением	
	e^-	H^+ , e^-
Гетерогенная газ/раствор	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $H_2 = 2H^+ + 2e^-$
Гомогенная	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$
Гетерогенная раствор/твердая фаза	$S^{2-} = S^0 + 2e^-$	$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$

Однако в природных условиях большая часть реакций включает или один, или оба эти фактора.

Из вышеизложенного очевидно, что влияние всех ионов, содержащихся в растворе, на условия взаимодействия отдельных веществ или ионов можно опосредствовать только через обе эти величины: Eh и pH. Но это не значит, что величины Eh — pH полностью определяют среду миграции всех химических элементов в растворе, как иногда полагают. Вместе с тем неправомерно и противопоставление этих параметров качественным показателям различных гидрогеохимических сред. Естественно, например, что качественное своеобразие восстановительной обстановки различно при наличии или отсутствии сероводорода. Но вместе с тем отсутствие сероводорода еще не указывает на возможность растворения и миграции или осаждения железа. Осаждение FeCO_3 , например, зависит от соотношения активностей в растворе Fe^{2+} и CO_3^{2-} , доли которых от общего количества железа и карбонатов в растворе могут быть определены, если известны величины Eh и pH раствора. На этом примере отчетливо видно различие качественных и количественных показателей гидрогеохимической среды, а также неоднозначность утверждения о «подвижности» железа в бессероводородной среде.

Л. Баас Бекинг и др. (1963), приняв Eh и pH за эмпирические показатели среды, на примере более чем 6200 пар замеров доказали, что область природных сред близко соответствует границам термодинамической устойчивости воды (Mason, 1949, Garrels, 1960) и помещается в пределах этих границ. Несколько меньшее поле, по данным Л. Баас Бекинга и др. (1963), занимают подземные воды. Пластовые подземные воды мезо-кайнозойских отложений СССР, по данным проведенных автором более чем 300 пар замеров, занимают на этой диаграмме также вполне определенное место. Если кислые воды, характерные для зон окисления скоплений сульфидов и для вулканических областей, среди них отсутствуют и интервал колебания кислотно-щелочных условий сужен до pH 6,4—8,4, то колебания окислительно-восстановительных условий расширяют поле, ооконтуренное Л. Баас Бекингом и др. (1963), до —370 мВ при pH 6,8, т. е. до нижней границы наблюдавшихся природных сред.

Для краткого изображения гидрогеохимической среды удобно пользоваться несколько измененной формулой Курлова, где кроме дроби, отражающей характер и величину общей минерализации воды, необходимо указывать величину окислительно-восстановительного потенциала Eh (в мВ), состояние кислотно-щелочного равновесия (в виде pH), температуру воды (в 0°C) и концентрации характерных компонентов, представляющих непосредственный интерес (в г/л или г/кг). На случай необходимости обратного пересчета в концентрации преобладающих компонентов химического состава воды целесообразно у знака общей минерализации воды в верхнем индексе проставить сумму грамм-эквивалентов

ионов. Такой показатель в данном случае удобен еще и тем, что позволяет примерно оценить величину ионной силы раствора. Ниже приведены контрастные примеры гидрогеохимической среды в подземных водах.

1. Скважина вблизи пос. Карнаба (Западный Узбекистан):

$$U3 \cdot 10^{-4} O_2 \text{ следы } M_{2,1}^{0,072} \frac{Cl49SO_444}{Na63Ca27Mg10} Eh + 205 \text{ рН}8,1 \text{ T}30,5.$$

2. Октябрьское серное месторождение (юго-западная часть Ферганы):

$$\sum H_2SO_{0,115} M_{83,0}^{2,8} \frac{Cl97SO_42}{Na78Ca14} Eh - 220 \text{ рН}6,7 \text{ T}22.$$

3. Кисловодский доломитный нарзан:

$$CO_2 1,9 M_{3,9}^{1,105} \frac{HCO_3 60 SO_4 26 Cl 14}{Ca 56 Na 23 Mg 19} Eh + 150 \text{ рН}6,4 \text{ T}11,5.$$

4. Нефтеразведочная скважина вблизи г. Воткинска (Удмуртская Республика):

$$Fe_{> 0,15}^{II} M_{499,1}^{14,06} \frac{Cl 100}{Na 69 Ca 19 Mg 12} Eh 0 \text{ рН}5,4.$$

Методы химического анализа для получения сведений о характере и величине общей минерализации подземных вод общеизвестны. В литературе подробно освещены также конструкции применяемых потенциометров и рН-метров, способы изготовления электродов (Крюков, 1937; Захарьевский, 1940; Крюков и Сочеванов, 1954; Соломин, 1959), ячеек (кювет) для проведения замеров (Соломин, 1959), особенности отбора проб и проведения определений («Опыт...», 1959; Крюков, Соломин, 1959). Когда нет возможности проведения замеров непосредственно у водоисточника, для непродолжительного хранения можно отбирать пробы в бутылки, оборудованные пробкой, как для проб растворенного газа. Замеры Eh можно в таких случаях проводить в полевой стационарной лаборатории с помощью несложного электродного устройства с телескопическим расположением электродов или разместив электроды из капиллярных стеклянных трубок в резиновой пробке № 16 (Лисицин, 1963). После измерения Eh в той же бутылке можно выполнить и замер рН стеклянным электродом. Сопоставление результатов замеров Eh у водоисточников и в лаборатории (Лисицин, 1963) показало, что в крепких сульфидных водах физико-химическое равновесие существенно не нарушается при хранении герметично упакованных проб более пяти месяцев. В бескислородных и бессероводородных водах сильное нарушение физико-химического равновесия произошло примерно через месяц после отбора проб. Учитывая возможность встречи вод с еще меньшей окислительно-восстановительной буферностью, можно все же считать, что достоверные значения Eh и рН можно полу-

чить и в полевой стационарной лаборатории путем проведения замеров в герметично отобранных пробах. Опыт показал, что близкие к замеренным на месте отбора проб значения Eh были получены в полевой лаборатории через два-три дня и в незабуференных в окислительно-восстановительном отношении пробах.

Из всего вышеизложенного очевидно, что значения Eh и pH (вместе с характером и величиной общей минерализации подземных вод) могут быть положены в основу количественной меры гидрохимической среды, а их замеры должны быть непременно условием детальных гидрогеохимических исследований.

5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОМУ ОПРОБОВАНИЮ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

За длительный период полевых и лабораторных исследований по рассматриваемой теме методы гидрогеохимического опробования были значительно усовершенствованы. Некоторые из методик, применявшихся в начале работы, в настоящее время представляют лишь исторический интерес, другие сохранили свое значение до настоящего времени. Ниже охарактеризованы основные способы отбора проб и методы их химического анализа, позволяющие составить представление о степени достоверности исходных фактических данных. Учитывая изменение методов гидрогеохимического опробования, рассмотрим те из них, на которых базируется обсуждение геохимических вопросов и обобщение полученных данных. Некоторые из частных методов, применявшихся при исследовании отдельных конкретных вопросов, описаны в последующих главах при рассмотрении соответствующего материала.

Измерения величин Eh и pH проводились в герметично отобранных пробах. В 1953—1958 гг. Eh измерялись на потенциометрах ЛП-4 и ЛП-5 с питанием от электросети, герметично упакованные пробы доставлялись в полевую лабораторию. В 1959—1962 гг. использовался потенциометр П-6, при работе с которым величина pH определялась колориметрически с универсальным индикатором. С 1963 г. основной объем определений Eh—pH проводился на потенциометре ЛП-5, переоборудованном для работы в полевых условиях на батарейное питание. Измерения Eh и pH выполнялись в проточных или герметизированных потенциометрических ячейках с помощью соответственно трех платинированных и стеклянного электрода. Электродом сравнения во всех случаях служил насыщенный каломельный электрод. Потенциалы пересчитывались на величины Eh путем суммирования с величиной Eh насыщенного каломельного электрода при температуре воды в измерительной ячейке. За величину Eh подземной воды принималось среднеарифметическое значение из показаний трех платинированных электродов с указанием степени разброса величин. С 1966 г.

величины Eh и pH измерялись у водоисточника на потенциометре ППМ-03-М1. Комбинированный электрод для измерения Eh, которым снабжен этот прибор, платинирован по всей наружной поверхности и мало пригоден для измерения Eh бескислородных вод. В связи с этим измерения Eh выполнялись в потенциометрических ячейках, оборудованных платинированными и каломельным электродами. Измерения pH на приборе ППМ-03-М1 выполнялись с помощью совмещенного стеклянного и хлор-серебряного электрода.

Во всех случаях перед серией измерений величин pH приборы настраивались по буферным растворам с pH, близкими к измеряемым.

Герметичный отбор проб воды из самоизливающих скважин и шпуров производился путем сифонирования через ячейку с электродами и многократного обмена воды в бутылках. В несамоизливающих скважинах пробы отбирались желонками и пробоотборниками с последующим переливанием в ячейки и бутылки посредством сифонирования. Из шурфов в торфяниках пробы отбирались засасыванием воды в вакуумированные склянки через потенциометрические ячейки и бутылки для проб.

Помимо измерения величин Eh и pH у водоисточника в необходимых случаях производилось определение содержаний в воде растворенного свободного кислорода, суммарного содержания сероводорода, закисного и окисного железа.

Растворенный в воде свободный кислород определялся иодометрически по Винклеру; железо — колориметрическим роданидным методом и с красной кровяной солью. Для повышения чувствительности в отдельных случаях закисное железо определялось с α - α' дипиридилом (Резников и др., 1963). Содержание сероводорода определялось в специальных подкисленных иодных зарядках (Бахман, Крапивина, 1956), а в водах, обогащенных органическим веществом, — в зарядках с уксуснокислым кадмием. В последних случаях разложение сульфида кадмия и титрование сероводорода проводилось в лаборатории.

При анализе воды в полевой лаборатории до 1956 г. для определения содержаний кальция чаще всего применялся объемный оксалатный метод, магния и сульфат-иона — пальмитатный метод. В стационарной лаборатории эти компоненты обычно определялись весовым методом (Резников, Муликовская, 1954). После 1956 г. определения кальция, магния и сульфат-иона чаще всего выполнялись трилонометрическим методом; содержания хлор-иона всегда определялись объемным аргентометрическим методом; содержания карбонат- и бикарбонат-ионов определялись по титрирной щелочности соответственно по фенолфталеину и метилоранжу; свободная углекислота оттитровывалась раствором щелочи по фенолфталеину (Резников и др., 1963).

Когда помимо угольной предполагалось наличие других слабых кислот, главным образом органических, содержания карбонатов

в растворе определялись путем их разложения соляной кислотой с поглощением выделившегося углекислого газа щелочью, т. е. несколько видоизмененным методом, предложенным для определения карбонатности пород (Телешева, 1964).

Для прямого определения ΣCO_2 пробу воды вливали в коническую широкогорлую колбу объемом 250 мл, куда предварительно наливали 20 мл HCl (1:4) и опускали пробирку с 10—15 мл титрованного раствора NaOH (0,1 N). После вливания пробы воды в кислоту колбу сразу же закрывали резиновой пробкой и оставляли на сутки. На другой день содержимое пробирки со щелочью количественно переносили в колбу для титрования. Добавляли 15—20 мл 10%-ного раствора хлористого бария и производили титрование соляной кислотой (0,05 N) и фенолфталеину. В сероводородные воды для устранения влияния H_2S добавляли 3—4 мл 20%-ного раствора CuSO_4 .

Содержания урана в воде определяли люминесцентным методом с предварительным его концентрированием на активированном угле или гидроокиси алюминия и мацерированной бумаге (Методическое руководство, 1961). При необходимости повышенной точности, в частности при определениях доли коллоидного урана и урана, связанного с гидрофобным воднорастворенным органическим веществом, уран определяли колориметрически с арсеназо-III на фотоколориметре ФЭК-М или ФЭК-56 по методу В. Ф. Лукьянова и др. (1960). При малых содержаниях урана его предварительно концентрировали кристаллвиолетом.

Для разделения форм миграции урана взвесь отделяли фильтрованием, а в бескислородных пробах — отстаиванием в герметичных условиях. Коллоидную форму миграции определяли с помощью диализа через целлофан без обмена диализующей жидкости по полевому методу М. Н. Яковлевой и М. А. Шуршалиной (1959). Отделение урана, связанного с гидрофобным органическим веществом, производилось по методу В. М. Пантелеева (Германов, Пантелеев, 1968) — экстракцией смеси равных объемов хлороформа, изобутилового спирта и диэтилового эфира с последующей очисткой воды от остатков экстрагентов бензолом. Общая сумма уран-органических соединений, извлекаемых растворителями, определялась по разности между концентрациями урана в воде до и после ее обработки экстрагентами.

Количественное соотношение между основными минеральными формами нахождения урана в воде, оставшимися после экстракций, рассчитывалось путем совместного решения уравнений констант нестойкостей основных ионных форм для условий, определенных химическим анализом воды (подробно этот способ изложен в гл. III).

Содержание молибдена в воде определялось общепринятым роданидным методом с экстракцией окрашенного комплекса изоамиловым спиртом или смесью изоамилового спирта с хлороформом. Медь также определялась колориметрическим методом

с диэтилдитиокарбонатом свинца в четыреххлористом углероде (Резников и др., 1963).

Состав воднорастворенного органического вещества изучался капиллярно-люминесцентным методом Е. Л. Быковой (1961).

Для спектрального анализа, выполнявшегося в соответствующей лаборатории, пробы воды испаряли до сухих остатков.

Микробиологический анализ проб воды и характерных образцов пород и осадков выполнялся в ВИМС Э. Г. Кузнецовой с сотрудниками. Пробы для микробиологического анализа отбирались в стерильную посуду с помощью стерильных резиновых шлангов.

Пробы пластовых вод для микробиологического анализа отбирали главным образом из самоизливающихся скважин, пробуренных с поверхности земли и из горных выработок. Некоторое количество проб было отобрано из длительно действующих скважин, оборудованных погружными центробежными насосами. Пробы, отобранные пробоотборниками, для микробиологической характеристики пластовых вод не использовались.

При отборе образцов пород и современных отложений нож и горлышко стерильной пробирки обжигали в пламени спиртовки.

Изучение микрофлоры проводилось путем выявления наиболее характерных для подземных вод групп бактерий на элективных питательных средах (Лисицин, Кузнецова, 1967).

При гидрохимическом опробовании вод несамоизливающихся скважин приходится учитывать два осложняющих обстоятельства, связанных с влиянием обсадных труб. В пробы воды, отобранные из простаивающих скважин, всегда попадает то или иное количество взвешенного в воде железа. Предусмотренное обычными методами анализа подкисление вод, предшествующее колориметрическому определению растворенного железа, переводит по крайней мере часть взвешенного железа в раствор. В результате получается завышенное содержание ионно-растворенного железа. В связи с этим железо в таких водах определяли после полного оседания взвеси в герметичной посуде.

Результаты сопоставления анализов мутных вод и проб воды, отстоявшихся в герметично упакованных бутылках, приведены в табл. 2. Из данных этой таблицы следует, что тонкая железистая взвесь даже после длительного выстаивания герметично упакованных проб может попадать в анализируемую аликвоту и таким образом входить в результаты анализов как воднорастворимое железо. Это обстоятельство постоянно приходится иметь в виду при опробовании скважин, обсаженных стальными трубами.

Стальные обсадные трубы могут сильно исказить также и значения Eh и pH подземных вод. Помимо железа сильное влияние оказывает здесь водород, выделяющийся при коррозии труб. Появление водорода в простаивающих нефтяных скважинах объясняется в литературе взаимодействием воды или сероводорода с железом при повышенных температурах (Вещезеров, 1963). Появление коррозионного водорода наблюдалось нами в скважинах,

Влияние обсадных труб на результаты определений железа, Eh и pH подземных вод

Номер пробы	Мутная вода				Вода, отстоявшаяся в герметично упакованных пробах			
	Fe ^{II} , мг/л	Fe ^{III} , мг/л	Eh, мВ	pH	Fe ^{II} , мг/л	Fe ^{III} , мг/л	Eh, мВ	pH
4066	0,4	0,3	-130	8,3	< 0,3	< 0,3	+45	7,8
4166	6,0	2,0	-200	8,2	3—4	< 0,3	-150	7,5
5066	< 2	0,8	+230	7,0	< 2	< 0,3	+235	7,2
5166	< 2	3,0	+200	7,0	< 2	0,5	+265	7,1
2562	12	< 0,1	-110	He опр.	0,3	< 0,1	-120	8,7
2462	3	< 0,1	+30	9,2	< 0,1	< 0,1	He опр.	He опр.
3562	12,5	< 0,1	-310	> 8,4	0,4	< 0,1	-175	8,3
3662	7	< 0,1	-370	9,1	< 0,1	< 0,1	He опр.	He опр.
3362	> 10	< 0,1	-294	8,5	0,6	< 0,1	"	"
2262	37	< 0,1	-290	He опр.	0,4	< 0,1	-275	"8,2"
4862	< 0,1	4,0	-130	8,0	< 0,1	< 0,1	-125	8,0

температура пластовых вод которых не превышала 20—26°С (табл. 3). В рассматриваемых примерах в начале выпуска самоизливающейся воды из закрытых скважин растворенный газ содержал более 3 объемн. % водорода и около 10 мг/л закисного железа в виде тонкой железистой взвеси. На наличие железа в виде взвеси указывает уменьшение его количества до 5 мг/л, а в соседней скважине с аналогичными гидрогеохимическими условиями до величин меньше 0,1 мг/л в процессе осветления мутной воды при выстаивании герметично упакованных проб. После недельной промывки скважины самоизливом воды водород исчез из состава растворенного газа. В самоизливающейся воде резко уменьшилось также содержание закисного железа, но появился сероводород. В результате Eh воды повысился от -200 до -150 мВ. Результаты приведенных анализов показывают, что в стволе закрытой скважины при взаимодействии с обсадными трубами сероводород расходовался на образование сульфида железа, а в воде появился водород и тонкая взвесь сульфида или гидросульфида железа по схеме: $Fe + H_2S = FeS + H_2$.

Возможность появления водорода при взаимодействии воды с обсадными трубами при нормальных температуре и давлении была проверена и экспериментально. Для этого обезжиренные чугунные и стальные стружки в герметичной потенциометрической ячейке были залиты дистиллированной водой. Через два месяца Eh воды в ячейке снизился до -650 мВ при pH около 11 против исходных Eh = +330 мВ и pH около 6. Под пробкой накопился газ, состоящий на 77 объемн. % из водорода и на 23 объемн. % из азота.

Влияние способа опробования скважины, обсаженной стальными трубами, на результаты анализов воды

Результаты анализов	В начале выпуска самоизливающейся воды из закрытой скважины		Через семь суток промывки скважины самоизливом	
	Скв. 4	Скв. 2	Скв. 2	
t, °C	16	16	16	
pH	8,6	8,3	8,0	
Eh, мВ	-190	-200	-150	
Fe ^{II} в изливающейся воде, мг/л	8,0	9,0	2,5	
Fe ^{II} в постоявшей герметично упакованной пробе, мг/л	< 0,1 (pH 7,7)	5,0 (pH 7,4)	≤ 1,6 (pH 7,1)	
Fe ^{III} , мг/л	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
ΣH ₂ S, мг/л	Нет	Нет	8,4	
ΣCO ₂ , мг/л	201	176	190	
U, г/л	1·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	
Растворенный газ, объемн. %*	H ₂	4,2	3,1	0,0
	CH ₄	0,0	0,0	0,0
	CO	0,0	0,0	0,0
	N ₂	83,9 (He = 0,1105)	82,9	82,8
	CO ₂ + H ₂ S	2,8	10,9	12,2
	O ₂ **	9,1	3,1	5,1

* Анализ газа выполнен в лаборатории геохимии газов ИГЕМ.

** За счет примеси воздуха.

Определение истинных содержаний урана, растворенного в подземных водах, также требует учета возможного искажающего влияния факторов, связанных с опробованием и хранением отобранных проб. Возможность сорбции микроколичеств урана на стекле из слабокислых растворов детально исследована И. В. Стариком и Б. А. Никитиным (Бреслер, 1952). Кроме сорбции микроколичеств урана стеклом большое значение имеет изменение физико-химического равновесия в результате отбора и хранения пробы в негерметичных условиях и даже при длительном хранении герметично упакованных проб. При этом может наблюдаться как уменьшение, так и возрастание содержаний урана в растворе.

Два примера сорбции урана из раствора гидроокислами железа, выпавшими из воды при ее аэрации, приведены в табл. 4.

Следует отметить, что использовавшийся способ герметизации проб не во всех случаях гарантировал полную герметичность. При длительном хранении помимо повышения Eh незабуференных вод, содержащих растворенное железо, появлялись налеты гидроокислов железа на нижней поверхности резиновой пробки, на горлышке бутылки возле пробки и на стеклянной трубке в каучуковом

Сорбция урана гидроокислами железа при аэрации воды, содержащей растворенное закисное железо

Номер пробы	Место отбора	В герметично отобранной пробе					В негерметично хранившейся пробе
		t, °C	pH	Eh, мВ	FeII, мг/л	U, г/л	U, г/л
2864	Шурф на трясине заболоченного луга	17	7,2	+140	Не опр.	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
5364	Шурф в старичном болоте	22	6,6	+150	15	$1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$

амортизаторе, т. е. в тех местах, где по контакту стекла с резиной в пробы мог диффундировать воздушный кислород. Поэтому длительное хранение герметично упакованных проб нецелесообразно из-за постепенного нарушения природного физико-химического равновесия, тем более, что герметизация не прекращает биохимических процессов в пробе. Известны случаи, когда герметично упакованные пробы кислородной воды, отобранные из колодцев в пустыне, через несколько месяцев хранения приобретали резкий запах сероводорода — аэробная среда в бутылках сменялась анаэробной.

Герметично упакованные пробы воды из торфяников были специально проанализированы через 1,5 года герметичного хранения (табл. 5). В пробе 2263 за время герметичного хранения Eh снизился от -82 до -183 мВ, при этом произошло полное осаждение урана из воды. Содержание его при этом уменьшилось от $8-9 \cdot 10^{-4}$ г/л до $< 1 \cdot 10^{-6}$ г/л. Однако при анализе воды, которая была в кратковременном контакте с воздухом, уран вновь обнаружен в растворе в количестве $2,4 \cdot 10^{-4}$ г/л, т. е. в большом количестве, хотя и меньше исходного содержания. В пробе 764 за 1,5 года Eh также понизился от -83 до -155 мВ при некотором повышении pH (от 6,1 до 6,6) и изменении содержания сероводорода от 5,1 до 21,6 мг/л. Содержание урана в воде, находившейся в кратковременном контакте с воздухом, оказалось равным исходному. В этом случае у нас не было параллельной пробы этой воды, чтобы провести определение урана в совершенно не аэрированной пробе.

Вода в неглубоком шурфе, пройденном на трясине заболоченного луга, характеризовалась отсутствием запаха сероводорода. При хранении герметично упакованной пробы в воде появился сероводород (6,12 мг/л) Eh понизился от $+130$ до -135 мВ, а величина pH повысилась от 6,8 до 7,3. Содержание урана в растворе при этом уменьшилось от $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Изменение физико-химического равновесия при хранении герметично упакованных проб воды из торфов

Номер пробы	Место отбора	В исходной воде				
		t, °C	pH	Eh, мВ	$\Sigma \text{H}_2\text{S}$, мг/л	U, г/л
2263	Шурф глубиной 1,3 м, пройденный по торфу. Глубина до воды 0,6 м	Не опр.	7,1	-82	4,93	$8-9 \cdot 10^{-4}$ ($U_{\text{орг}} = 40\% \Sigma U$)
764	Шурф глубиной 1,7 м, пройденный по торфу. Глубина до воды 0,5 м	22	6,1	-83	5,1	$1-5 \cdot 10^{-5}$ ($U_{\text{орг}} = 60-80\% \Sigma U$)
2764	Шурф глубиной 0,5 м на трясине заболоченного луга	10	6,8	+130	Нет	$1 \cdot 10^{-5}$

Номер пробы	Место отбора	Через 1,5 года герметичного хранения пробы					
		pH	Eh, мВ	H_2S , мг/л	U, г/л		
					в герметичной пробе	после измерения Eh, pH и отбора пробы на H_2S	в аэрированном остатке
2263	Шурф глубиной 1,3 м, пройденный по торфу. Глубина до воды 0,6 м	7,2	-183	3,4	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
764	Шурф глубиной 1,7 м, пройденный по торфу. Глубина до воды 0,5 м	6,6	-155	21,6	—	$5 \cdot 10^{-5}$ ($U_{\text{орг}} = 80\% \Sigma U$)	—
2764	Шурф глубиной 0,5 м на трясине заболоченного луга	7,3	-135	6,12	$4 \cdot 10^{-6}$	—	—

Возрастание содержания урана в пробе воды обычно бывает связано с отбором мутных проб из рудоносных пород. При аэрации воды после отбора пробы ураноносная взвесь может дополнительно окисляться и растворяться. Насколько существенно такое обогащение воды ураном, видно из сопоставления результатов анализов проб воды, отобранных в герметичных условиях и без

Влияние рудной взвеси на содержание урана в растворе после аэрации пробы воды

Номер пробы	Рудоносные породы	U, г/л		Обогащение воды ураном при аэрации пробы, %
		Герметично отобранная и упакованная проба	Не герметично упакованная проба	
628	Песок	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	300
1863	Песок и торф	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	235
3063	Торф	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	165
3163	„	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	220
1763	„	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	310
19-B	Песок	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	140

предохранения от последующего окисления кислородом воздуха (табл. 6). Результаты приведенных сопоставлений показывают, что содержание урана в воде с рудной взвесью, от которой трудно освободиться при опробовании, в результате аэрации воды может быть завышено в 1,5—3 раза против истинного содержания в подземных водах.

Из приведенных примеров видно, какие специфические осложнения, связанные с изменением химических равновесий в растворе между раствором и осадками, необходимо преодолевать при изучении вопросов гидрогеохимии минералообразования. Необходимость максимального приближения к неискаженным природным физико-химическим равновесиям в растворе определяет в данном случае дополнительные требования к опробованию подземных вод, более жесткие, чем при применении гидрогеохимических методов к поискам полезных ископаемых. Влияние на получаемые результаты способа отбора проб и их хранения, а также применяемых аналитических методик определяет необходимость герметичного отбора и хранения проб, учета влияния минеральной и органической взвеси, материала обсадных труб скважин и т. п., использование прямых, а не косвенных методов определения содержаний отдельных компонентов химического состава вод. Кроме того, сложный и не полностью устанавливаемый химический состав природных вод вызывает необходимость использования также вышеуказанных показателей качественной и количественной характеристики гидрогеохимической среды.

УРАНОНОСНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Из понятия «экзогенные эпигенетические месторождения» следует, что рудоносными растворами для них служат подземные воды.

При разработке и применении гидрогеохимического метода поисков урановых руд в научно-исследовательских и производственных организациях накоплена обширная информация об ураноносности подземных вод. В печати гидрогеохимический метод поисков урановых руд впервые был освещен в докладе А. И. Германова и А. А. Саукова на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. В 1956 г. вышло в свет учебное руководство А. Н. Токарева и А. В. Щербакова «Радиогеология». В трудах II Женевской конференции был опубликован доклад А. И. Германова, С. Г. Батулина, Г. А. Волкова, А. К. Лисицина и В. С. Серебrenникова об основных закономерностях распределения урана в подземных водах. В 1962 г. вышла в свет монография Л. С. Евсеевой и А. И. Перельмана «Геохимия урана в зоне гипергенеза», а в 1963 г. — работа А. И. Германова «Уран в подземных водах», вошедшая в сборник «Основные черты геохимии урана». Примерно в это же время появились публикации и зарубежных исследователей, касающиеся ураноносности подземных вод (Ostle, 1954; Jibson, Osmond, 1965; Barker a. o., 1965).

Таким образом, к началу шестидесятых годов нашего столетия было накоплено достаточное количество фактического материала для того, чтобы подвести основные итоги исследований ураноносности подземных вод.

Множество одновременно действующих независимых и взаимосвязанных факторов, которыми определяется содержание урана в подземных водах, затрудняет последовательный анализ степени их влияния. Действительно, в условиях химического равновесия водного раствора с горной породой содержание урана в нем зависит как от свойств растворителя (химического состава воды), так и от свойств твердой фазы (состава и свойств урансодержащих минералов). Кроме того, не до конца известен химический состав воды и всех урансодержащих минералов, находящихся в водовмещающих породах, а также возможность существования подземных вод, не насыщенных ураном вследствие большой интенсивности

водообмена или малых количеств относительно растворимых урансодержащих минералов, еще более затрудняет этот анализ. Все вместе взятое объясняет тот факт, что исследование ураноносности подземных вод до сих пор идет главным образом по пути дальнейшего накопления фактического материала и выявления эмпирических закономерностей.

* *
*

К настоящему времени установлено, что содержание урана в подземных водах изменяется в очень широких пределах: от величин, близких к $1 \cdot 10^{-8}$ г/л, до величин, достигающих нескольких граммов в литре воды. Вариации содержаний урана в подземных водах превышают, таким образом, восемь математических порядков. Столь широкие колебания указывают на то, что в природе могут создаваться условия как благоприятствующие накоплению урана в растворе, так и препятствующие этому процессу.

При большом круговороте воды в природе (океан — атмосфера — континент — океан) основное обогащение ее ураном происходит на континенте, причем в подземной гидросфере, т. е. в подземных водах. Этот вывод основан на точно установленном факте, что морские воды, а тем более атмосферные осадки содержат уран в количествах, не превышающих 10^{-6} г/л (Германов, 1963). Более того, С. Г. Батулиным (1962) показано, что опреснение морских вод речными ведет к увеличению отношения содержания урана к общей солености воды, что однозначно указывает на континентальный источник урана в океане.

Самые высокие концентрации урана в гидросфере (до 2 г/л) установлены в сернокислых капезах из урановых руд, богатых сульфидами.

Для большинства экзогенных эпигенетических месторождений сильнокислые воды не характерны. Максимальные содержания урана в близнеутральных водах из рудоносных пород не превышают 10^{-2} г/л. За пределами месторождений содержания этого элемента в подземных водах значительно меньше, не превышающие 10^{-4} г/л (обычно не более 10^{-5} г/л).

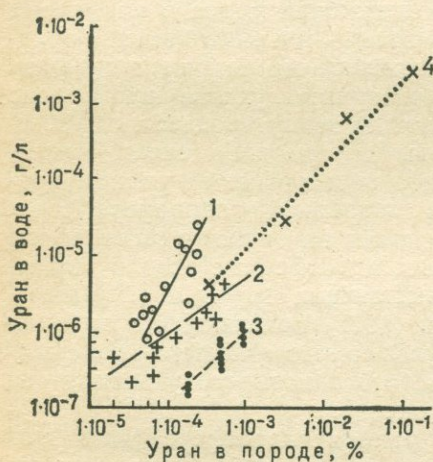
Зависимость содержаний урана в подземных водах от его содержаний в водовмещающих породах используется при применении ареального гидрогеохимического метода поисков урановых руд. При этом в маломинерализованных водах указанная зависимость имеет линейный характер (рис. 3). Уравнения прямой линии, описывающие распределение урана между породой и водой, аналогичны уравнениям стационарной диффузии и указывают на состояние диффузионно-динамического равновесия. Коэффициенты распределения урана между породой и фильтрующейся в ней грунтовой водой того же порядка, что и в водных вытяжках. Они изменяются в интервале примерно от 100 до 10 000, что указывает на широкие вариации в свойствах пород и водных растворов.

Следует отметить внешнюю аналогию линейных изотерм растворения и сорбции урана, а также близкие порядки величин коэффициентов распределения урана между породой и раствором. Согласно исследованиям А. В. Коченова и С. Д. Расуловой (1971), в бассейнах с нормальным газовым режимом (в аэробных условиях) распределение урана в системе донный осадок—вода контролируется сорбционным равновесием с коэффициентом распределения 200—2000. Величина последнего зависит от степени дисперсности осадка, содержания органического вещества, гидроокислов железа и т. п. Увеличение коэффициента распределения до 24 000 и даже больше наблюдается в бассейнах с анаэробными условиями в наддонных водах. Аналогия уравнений, описывающих процессы

выщелачивания и сорбции, заключается в том, что в динамических условиях протекания природного процесса его направленность отражается в преобладании выноса или привноса анали-

Рис. 3. Зависимость содержаний урана в грунтовых водах от его содержаний в горных породах.

1 и 2 — воды соответственно верхнепалеозойских эффузивов и варисских гранитоидов на абсолютных высотах 1500—2000 м, по Г. А. Волкову («Некоторые...», 1959); 3 — воды с общей минерализацией ~ 50 мг/л в изверженных породах Армении, Киргизии и Забайкалья, по А. П. Лопаткиной (1954); 4 — двенадцатидневные водные вытяжки из глинистого песка, ураноносного глинистого песка и их смесей при отношении веса воды к породе 5:1



зируемого вещества в сферу взаимодействия гетерогенных сред. Выщелачивание обуславливает преимущественный вынос вещества из сферы взаимодействия, сорбция — привнос вещества. Различия направленности процесса и определяют различие уравнений выщелачивания урана из пород или его поглощения породами из водного раствора.

А. И. Перельман (1955) обратил внимание на то, что в минеральном остатке вод зоны гипергенеза содержание урана в 2—10 раз выше, чем в водовмещающих породах. По интенсивности выноса из коры выветривания уран вместе с кальцием, магнием, натрием, фтором, цинком входит в число легко выносимых элементов. При выветривании пород уран выносится энергичнее, чем кремний, калий, алюминий, железо, и кора выветривания в целом обедняется этим элементом. А. П. Лопаткина (1964) установила, что в гумидном климате при минерализации воды менее 0,5 г/л содержание урана в минеральном остатке пропорционально содержанию этого элемента в породах, в 2—2,5 раза превышая последнюю. Этим же автором, а затем Е. Д. Астраханом (1971) установ-

лено, что содержания не только урана, но и HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} в маломинерализованных водах гумидной зоны пропорциональны общей минерализации воды и описываются уравнениями вида:

$$c = c_0 + ax,$$

где c — содержание отдельного иона;
 x — общая минерализация воды;
 a — коэффициент пропорциональности.

В более минерализованных водах такая закономерность нарушается и количественная зависимость усложняется. Наблюдается ослабление интенсивности увеличения содержания урана с ростом общей минерализации воды, напоминающее экспотенциальную зависимость, которую можно интерпретировать как приближение к состоянию химического равновесия между водным раствором и породой. Можно считать близкими к равновесным и воды, подвергающиеся испарительному концентрированию в аридном климате, хотя в них содержания урана с ростом общей минерализации продолжают возрастать благодаря испарению воды. Естественно, что в высокоминерализованных водах солончаков равновесие устанавливается с засоленным илом, а не с породами, в которых формировались воды, питающие солончаки.

Не только для урана, но и для молибдена, цинка, никеля и ряда других химических элементов в настоящее время твердо установлена прямая зависимость между их содержаниями в породах и в подземных водах зоны интенсивного водообмена с поверхностью. Особенно четко проявляется эта зависимость в грунтовых водах гумидных областей. Зависимость содержаний отдельных химических элементов в грунтовых водах от их содержания в породах, повышение содержаний отдельных элементов в грунтовых водах в направлении аридизации климата и ослабления в связи с этим интенсивности водообмена и общей дренированности территории, наличие водных потоков рассеяния рудной минерализации — все эти данные указывают на недосыщение вод рудными элементами, а следовательно, на состояние диффузионно-динамического, а не химического равновесия между водами и породами. Наличие ненасыщенных растворов — основа применения ареального гидрогеохимического метода поисков полезных ископаемых. К сожалению, недостаточная разработка вопросов состояния диффузионно-динамических равновесий подземных вод и пород остается все еще слабой стороной теоретических основ этого метода.

При систематизации данных гидрогеохимического опробования обнаружилось отчетливое влияние климата на фоновые содержания урана в подземных водах зоны интенсивного водообмена. В настоящее время считается, что содержания урана в грунтовых водах подчинены общей географической зональности грунтовых вод, основы учения о которой были заложены в трудах В. В. Докучаева (1899), Б. Л. Личкова (1931), О. К. Ланге (1947), Г. Н. Каменского (1949) и др.

Из климатических факторов наибольшее влияние на формирование химического состава подземных вод оказывает количество выпадающих атмосферных осадков и их соотношение с испаряемостью, определяющие гумидность или аридность климата. В областях с большим количеством атмосферных осадков наблюдается большая интенсивность водообмена. Это значит, что время взаимодействия вод с водовмещающими породами и почвами здесь минимальное. В аридных районах, наоборот, слабое питание грунтовых вод атмосферными осадками приводит к значительно меньшей интенсивности водообмена, вплоть до отсутствия поверхностного стока, что наблюдается в пустынях. Инфильтрационные воды здесь дольше находятся в контакте с породами, следствием чего является значительное изменение их химического состава и увеличение общей минерализации. Кроме того, в аридных районах дополнительным фактором является испарительное концентрирование грунтовых вод. Неудивительно поэтому, что в аридных районах устанавливаются самые высокие фоновые содержания урана в грунтовых водах.

В районах с контрастными климатическими условиями влияние разной ураноносности пород на содержание урана в грунтовых водах нивелируется и подавляется влиянием различного количества атмосферных осадков, определяющего интенсивность водообмена. В таких районах только локальные скопления урановой минерализации в породах проявляются в виде урановых гидроминеральных аномалий. В районах с небольшими различиями климатических условий содержания урана в подземных водах зоны интенсивного водообмена не только отражают наличие в породах рудной минерализации, но и позволяют дифференцировать литологические комплексы пород с разной ураноносностью.

Вариации ураноносности подземных вод в районах изученных экзогенных месторождений показаны на рис. 4. Как видно на приведенном рисунке, содержания урана в водах из осадочных пород районов экзогенных урановых месторождений могут быть разнообразными и изменяются от величин меньше $1 \cdot 10^{-7}$ г/л до величин больше $1 \cdot 10^{-3}$ г/л. При этом как богатые, так и бедные ураном воды могут быть и пресными, с общей минерализацией меньше 1 г/л и рассолами, с общей минерализацией, превышающей 200 г/л. На рис. 4 видно, что воды рудоносных пород в общем богаче ураном, чем воды безрудных пород. Вместе с тем в ряде случаев рудоносные породы не отличаются от безрудных по содержанию урана в водах. Очевидно, не во всех случаях урановые минералы одинаково растворяются подземными водами.

При анализе общих вариаций ураноносности слабоминерализованных подземных вод из нерудоносных пород обнаруживается то же стократное различие в содержаниях урана, которое установлено и при анализе зависимости содержаний урана в водах и в водных вытяжках от содержания этого элемента в породах.

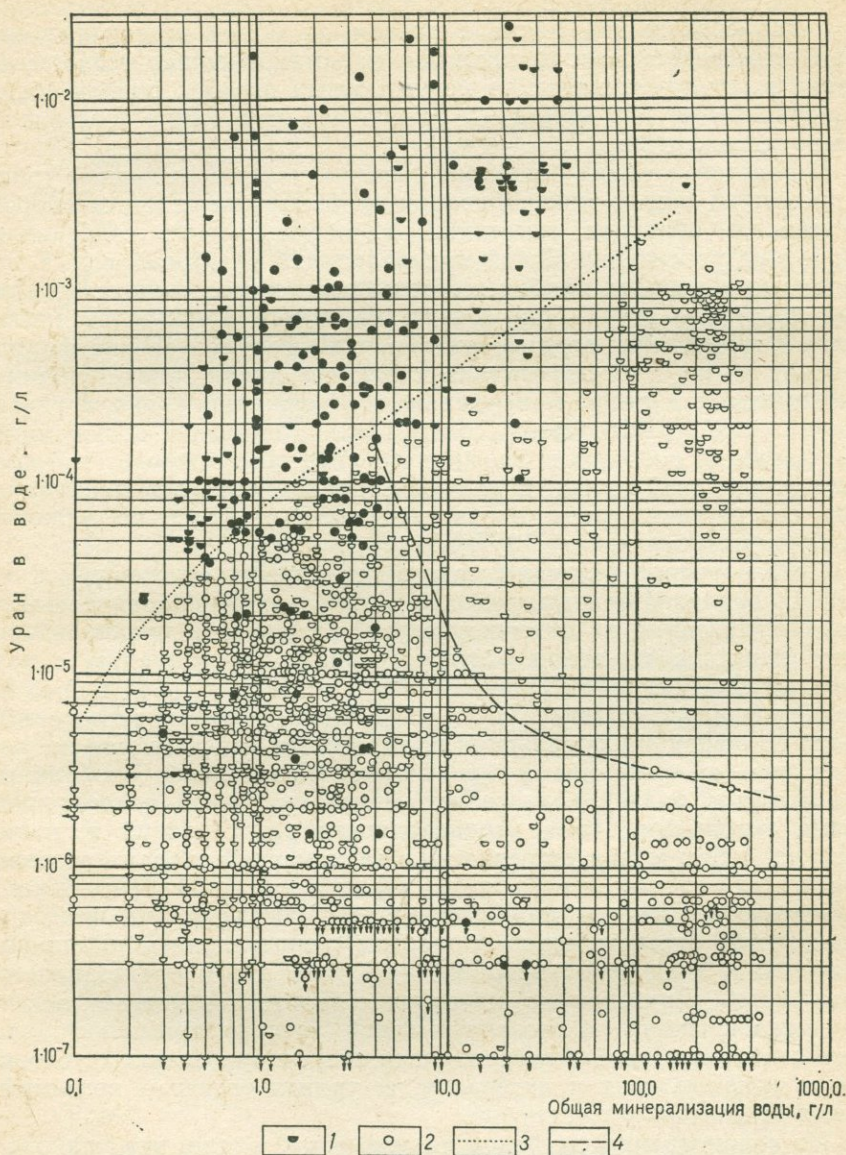


Рис. 4. Зависимость содержаний урана в подземных водах от их общей минерализации.

1 — грунтовые воды; 2 — пластовые воды; 3 — максимальные содержания урана в грунтовых водах безрудных пород; 4 — максимальные содержания урана в пластовых водах безрудных пород.

Стрелка у результата анализа обозначает концентрацию меньше показанной. Залито — воды из рудоносных пород (к водам из рудоносных пород здесь и далее отнесены пробы, для которых связь с рудной минерализацией не вызывала сомнения)

Для грунтовых вод в целом видна отчетливая тенденция к увеличению содержаний урана с ростом их общей минерализации. При этом возрастание максимальных установленных содержаний урана в грунтовых водах из нерудоносных пород с ростом общей минерализации вод несколько ослабевает, что также согласуется с вышеизложенным.

В пластовых водах тенденция к возрастанию содержаний урана с ростом их общей минерализации не обнаруживается, наоборот, намечается обратная тенденция, т. е. уменьшение содержаний урана при увеличении общей минерализации пластовых вод. В нерудоносных породах наиболее богаты ураном маломинерализованные пластовые воды. Они обычно находятся в наиболее тесной связи с грунтовыми водами; видимо, с близостью условий формирования их химического состава и связана общая закономерность, выражающая в росте максимальных содержаний урана с увеличением суммы растворенных солей. После повышения общей минерализации до нескольких граммов на литр обнаруживается резкий спад содержаний урана. В соленых водах и рассолах максимальные содержания урана очень резко уменьшаются до величин, не превышающих начала 10^{-6} г/л.

Использование величины содержания урана, отнесенной к общей минерализации воды, позволяет снять влияние испарительного концентрирования на содержание урана в водах и проанализировать степень обогащения раствора ураном по сравнению с другими компонентами его ионно-солевого состава. С этой целью на рис. 5 и 6 показана зависимость ураноносности воднорастворенных солей от общей минерализации воды. На эти графики, так же как и на рис. 4, вынесены результаты анализов проб, отобранных в районах с разной гидрогеологической ситуацией и геохимическими условиями. Из-за неоднородности этих условий и, кроме того, из-за отсутствия уверенности в равномерной охарактеризованности всех участков и всех геохимических зон приведенные многочисленные результаты анализов (более 1000 проб) не пригодны для строгой статистической обработки с определением модальных значений и дисперсии распределений, хотя это и представляется интересным. Приведенный материал отражает возможные вариации ураноносности растворенных солей, которые при таком большом количестве проб и разнообразии охарактеризованных условий могут приближаться к интервалу их ураноносности в подземных водах осадочных пород вообще.

Из рассмотрения графиков на рис. 5 и 6 видно, что ураноносность минерального остатка вод может быть весьма различной и изменяться от величин порядка $10^{-6}\%$ и меньше до десятых долей процента. Воднорастворенные соли грунтовых вод в целом богаче ураном, чем минеральный остаток пластовых вод. Более того, на графиках видно, что по сравнению с усредненным содержанием урана в горных породах сухой остаток грунтовых вод богаче ураном, а пластовых вод — беднее. Максимальная ураноносность

минерального остатка подземных вод в осадочных породах устанавливается при общей минерализации около 1 г/л и несколько более. Следовательно, именно такие воды наиболее интенсивно выщелачивают уран из пород и руд. При дальнейшем увеличении

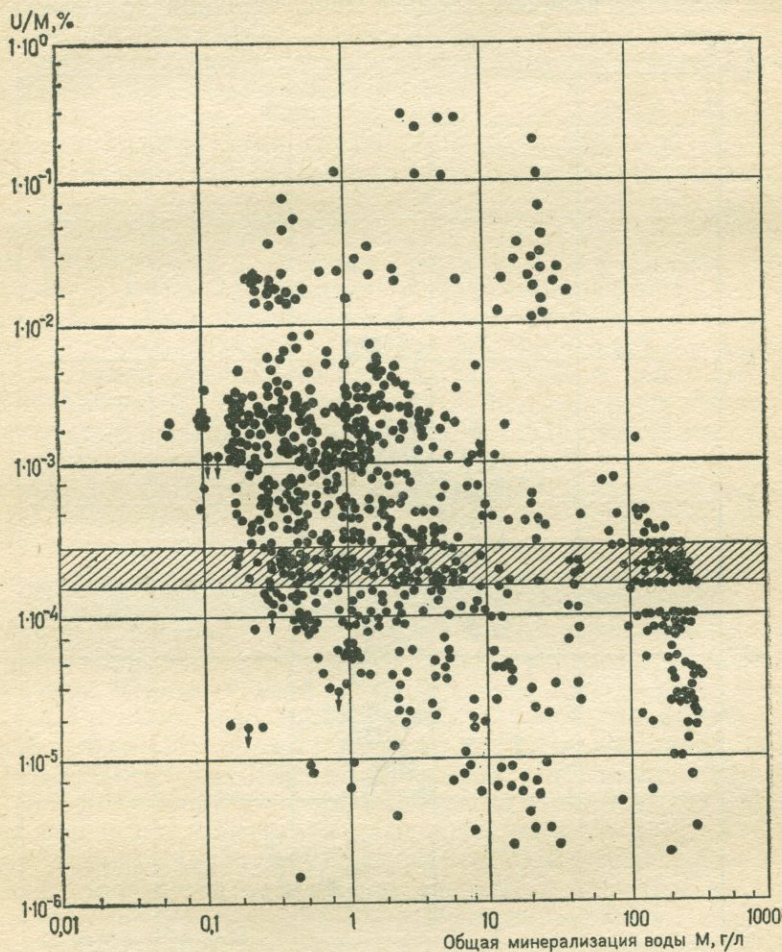


Рис. 5. Ураноносность воднорастворенных солей в грунтовых водах.

Заштриховано — кларковые содержания урана в осадочных породах. Стрелка у результата анализа обозначает концентрацию меньше показанной

суммы растворенных солей их ураноносность уменьшается. Но если в грунтовых водах это выражается в виде слабой тенденции, то в пластовых водах дальнейшее повышение общей минерализации сопровождается очень резким уменьшением ураноносности солей. Более того, солевая масса высокоминерализованных пластовых вод

и рассолов вообще лишена урана, в то время как в грунтовых рассолах и в рапе солончаков содержание урана в сухом остатке воды лишь уменьшается до величин меньше кларка урана в литосфере.

Анализ зависимостей содержаний урана в растворе и в растворенных солях от величины общей минерализации подземных вод

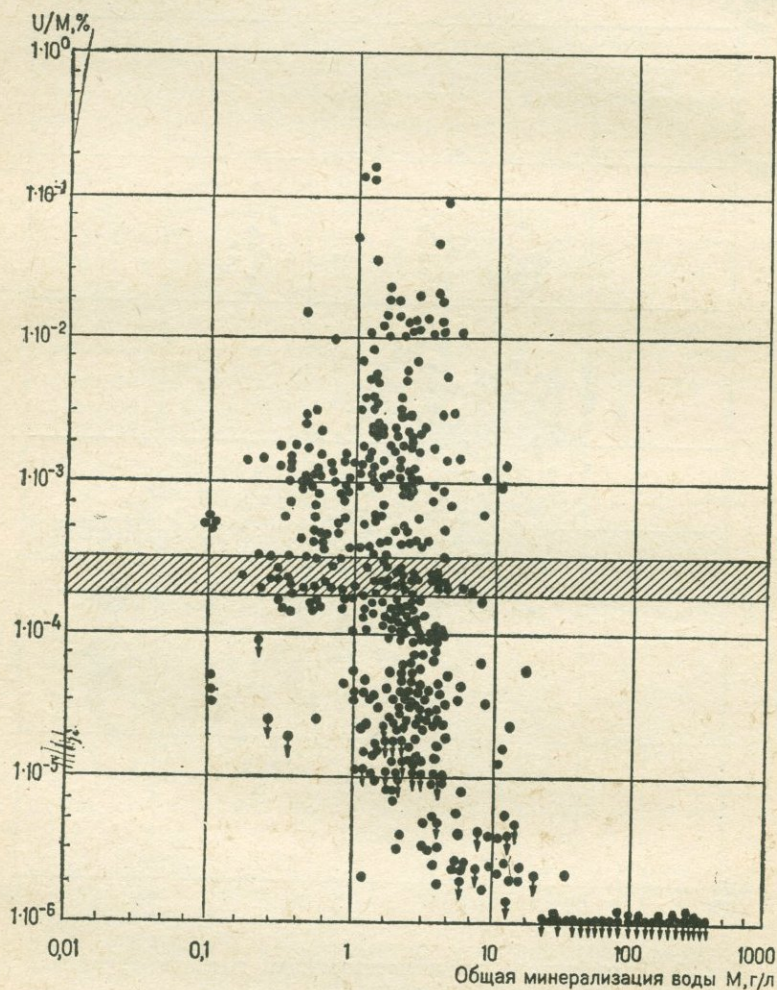


Рис. 6. Ураноносность воднорастворимых солей в пластовых водах.

Обозначения см. на рис. 5

недостаточен для выяснения конкретных причин наблюдаемых закономерностей. Тем не менее общая тенденция к возрастанию содержаний урана в грунтовых водах с ростом их общей минерализации в сочетании с максимальной ураноносностью растворенных солей в водах умеренной минерализации подтверждают за-

ключение об интенсивном выщелачивании урана из пород мало-минерализованными водами и об ослаблении этого процесса при дальнейшем обогащении вод солями, т. е. о приближении к состоянию химического равновесия. Резкое падение ураноносности пластовых вод и их растворенных солей с ростом общей минерализации свидетельствует о наличии факторов, не только препятствующих дальнейшему обогащению ураном, но и содействующих выведению этого элемента из раствора.

Помимо величины общей минерализации наиболее общим показателем, отражающим условия формирования химического состава подземных вод, является глубина их залегания. Зависимость содержания урана в подземных водах от глубины залегания водоносного горизонта показана на рис. 7. При построении этого графика использованы результаты анализов пластовых вод Русской платформы, Крыма, Предкавказья, Закавказья, Западной Туркмении, Средней Азии и Южного Казахстана. На приведенном рисунке видно, что ураноносность пластовых вод уменьшается с глубиной. Вблизи земной поверхности содержания урана в пластовых водах изменяются от 10^{-7} до 10^{-4} г/л и более. Фоновые содержания урана (в безрудных породах), достигающие 10^{-5} г/л, установлены в водах до глубин, измеряемых сотнями метров. На этих же глубинах воды в рудоносных породах могут обогащаться ураном до концентраций, превышающих 10^{-3} г/л. На больших глубинах (около 1 км и более) содержания урана нигде не превышают 10^{-6} г/л, причем с дальнейшим углублением максимальные содержания урана в водах имеют тенденцию к убыванию.

При опробовании подземных вод в нефтепоисковых и других глубоких скважинах не было ни одного достоверного случая обнаружения заметных концентраций урана. Как правило, глубинные воды полностью лишены урана, т. е. концентрации его не превышают 10^{-8} — 10^{-7} г/л (Алексеева и др., 1958; Эфендиев, Нуриев, 1962; Эфендиев и др., 1964; Филонов, 1962, 1969 и др.).

Трещинные воды кристаллических массивов в тех случаях, когда они формируются на больших глубинах, в том числе воды вулканических областей, углекислые и термальные минеральные воды в удалении от ранее сформированных урановых месторождений также бедны ураном. Модальные значения содержаний урана в углекислых водах и в азотных термах разных районов Советского Союза составляют 1 — $2 \cdot 10^{-6}$ г/л, во всяком случае содержания урана в них не выше, чем в водах зоны гипергенеза тех же районов. В термальных водах Камчатки, по данным Н. И. Удальцовой и Л. Л. Леоновой (1970), содержания урана измеряются величинами 10^{-8} г/л и менее. Максимальное содержание урана, равное $1 \cdot 10^{-6}$ г/л, обнаружено в кислой сульфатной воде источника 3 в Узонской кальдере. В 15 пробах подземных вод Камчатки, предоставленных нам Б. Г. Поляком, содержания урана определены в пределах $3 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-7}$ г/л, что полностью согласуется с данными вышеназванных авторов.

По отсутствию в водах глубокой циркуляции уран отличается от ряда рудообразующих элементов, высокие концентрации которых установлены в современных гидротермальных растворах. Так, в безурановых термальных водах Камчатки установлены повышен-

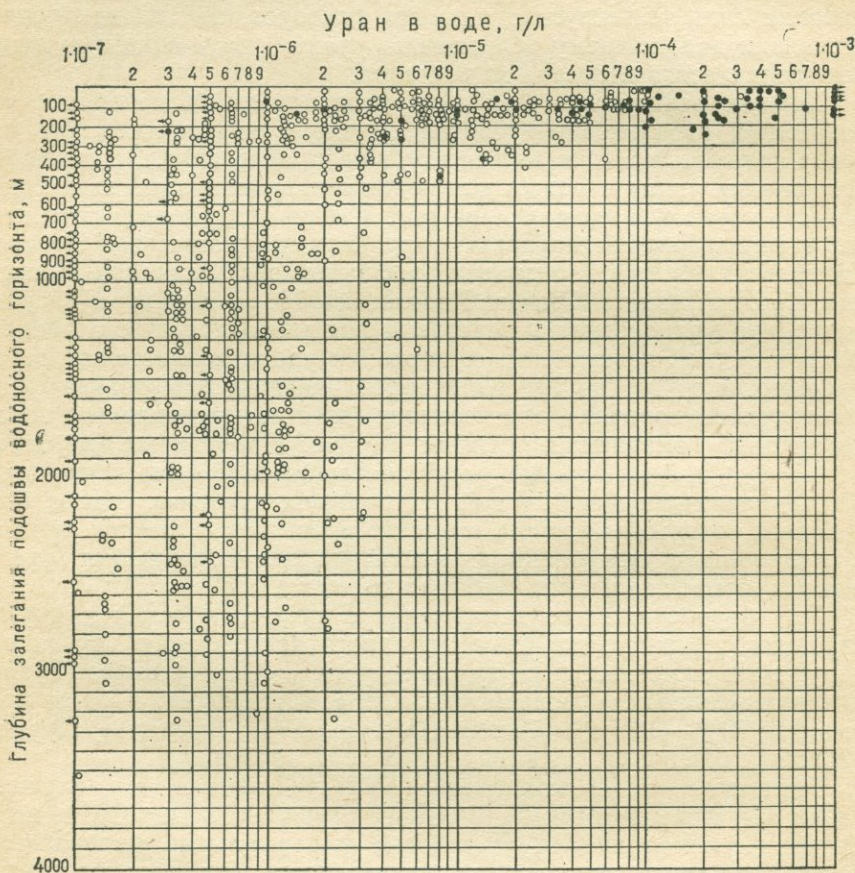


Рис. 7. Зависимость содержаний урана в подземных водах от глубины залегания водоносного горизонта.

Залито — воды из рудоносных пород. Направления стрелок соответствуют концентрациям меньше или больше показанных

ные содержания Sb, As, Hg (Озерова, Лебедев, 1970). В углекислых водах известны повышенные содержания Zn, Cu, Hg, Ge, As (Крайнов, Королькова, 1962; Крайнов и др. 1966). В азотных термах установлены повышенные содержания Mo, W, F, Ge (Виноградов, 1964; Крайнов, 1965). В металлоносных рассолах Челекена с высокими содержаниями Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, As (Лебедев, Бу-

гельский, 1967; Лебедев, Никитина, 1968), содержания урана, по нашим данным, не превышают начала 10^{-6} г/л.

Приведенный материал показывает, что основное обогащение подземных вод ураном происходит при процессах химического выветривания пород в условиях умеренного водообмена и на относительно небольших глубинах. Уменьшение содержания урана в водах по мере увеличения глубин формирования их химического состава ставит под сомнение возможность поступления урана с больших глубин при образовании месторождений в покровных осадочных формациях. Во всяком случае к настоящему времени отсутствует прямая гидрохимическая информация о поступлении урана с глубинными водами осадочного чехла.

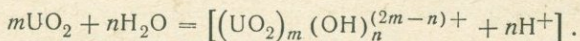
ФОРМЫ МИГРАЦИИ УРАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Выяснение гидрогеохимических условий минералообразования невозможно без определения основных форм миграции интересующих элементов. При этом приходится иметь в виду, что образование минералов происходит в результате изменения гидрогеохимических условий, вследствие чего формы устойчивой миграции элементов обычно отличаются от продуктов диссоциации минералов, которые легко определяются из их структурных формул. Для урана, переход которого в твердую фазу в экзогенных условиях обычно сопровождается изменением валентного состояния, это обстоятельство имеет особенно большое значение.

1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ХИМИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УРАНА

В настоящее время твердо установлено, что в природных условиях устойчивы соединения лишь четырех- и шестивалентного урана (Gargels, 1955; Шербина и Наумов, 1963 и др.). При этом в водном растворе уран может находиться в виде ионов уранила (UO_2^{2+}), уране-иона (U^{4+}), а также их гидратированных форм. В присутствии других солей он может образовывать комплексные ионы со многими несвязанными аддендами, присутствующими в растворе. Равновесные соотношения основных форм нахождения урана в водном растворе, значения произведений растворимостей окиси и закиси урана и некоторых других труднорастворимых соединений этого элемента приведены в табл. 7 и 8.

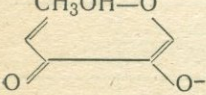
Из величин произведений растворимостей $UO_2(OH)_2$ и $U(OH)_4$ следует, что заметные концентрации ионов UO_2^{2+} и U^{4+} могут быть лишь в водах с малой активностью ионов OH^- , т. е. в кислых водах. При этом в растворе будет находиться преимущественно ион уранила. При нейтрализации кислого раствора реакция гидролиза уранил-иона в общем случае выражается уравнением



Константы основных равновесий шестивалентного урана в водном растворе

Уравнение	μ	K	Литература
$UO_2(OH)_2_{(ТВ)} = UO_2^{2+} + 2OH^-$	0	$10^{-17,3}$	С. А. Брусиловский (1958)
То же	2 на фоне $0,2 NH_4NO_3$	$10^{-21,74}$	А. К. Бабко и В. С. Ко- денская (1960)
"	—	$10^{-21,7}$	В. Л. Латимер (1954)
"	—	$10^{-21,68}$	Г. Б. Наумов и др. (1963)
$UO_2(OH)_2(H_2O)_{(ТВ)} = UO_2^{2+} + 2OH^- + H_2O$	0	10^{-22}	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$UO_2(OH)_2(H_2O)_{(ТВ)} = UO_2(OH)_2^0 + H_2O$	0	$10^{-6,43}$	То же
$UO_2(OH)_2_{(ТВ)} = UO_2OH^+ + OH^-$	0	10^{-12}	С. А. Брусиловский (1958)
$UO_2(OH)_2^0 = UO_2^{2+} + 2OH^-$	0	$10^{-15,56}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$UO_2(OH)_2^0 = UO_2OH^+ + OH^-$	$\frac{2 \cdot 10^2 - 8 \cdot 10^{-5} M}{UO_2(NO_3)_2}$	$10^{-3,7}$	Н. М. Николаева и др. (1968)
То же	—	$10^{-3,7}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$UO_2OH^+ = UO_2^{2+} + OH^-$	$\frac{2 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-5} M}{UO_2(NO_3)_2}$	$10^{-8,84}$	Н. М. Николаева и др. (1968)
То же	—	$10^{-9,7}$	Heidt (1942)
"	—	$10^{-9,97}$	W. Harris, I. Koltgoff (1947)
"	—	$10^{-9,8}$	Н. П. Комарь и З. А. Тре- тьяк (1955)
"	0	$10^{-8,84}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$(UO_2OH)_2^{2+} = 2U_2^{2+} + 2OH^-$	0	$10^{-22,17}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)

Уравнение	μ	K	Литература
$(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+} = 2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$10^{-22,17}$	Н. М. Николаева и др. (1968)
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^- = \text{UO}_2^{2+} + 3\text{OH}^-$	0	$10^{-18,4}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{OH}^-$	0	$10^{-18,2}$	То же
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	0	$10^{-18,1}$	„
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2 = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0	$10^{-14,7}$	Л. Мак-Клейн и др. (1956)
То же	0,2	$10^{-15,57}$	А. К. Бабко и В. С. Коденская (1960)
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} = \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-}$	0	$10^{-18,3}$	Л. Мак-Клейн и др. (1956)
То же	0,2	$10^{-20,7}$	А. К. Бабко и В. С. Коденская (1960)
„	0	$10^{-22,37}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
„	2,0	$10^{-22,77}$	А. Е. Клыгин и М. Д. Смирнов (1959)
$\text{UO}_2\text{SO}_4^0 = \text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	1	$10^{-1,7}$	К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев (1959)
То же	0	$10^{-3,04}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-} = \text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	1	$10^{-2,55}$	К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев (1959)
То же	0	$10^{-4,85}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-} = \text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	1	$10^{-3,40}$	К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев (1959)
$\text{UO}_2\text{Cl}^+ = \text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^-$	—	$10^{-0,39}$	F. Nelson, K. Krans (1951)

Уравнение	μ	K	Литература
$UO_2Cl^+ = UO_2^{2+} + Cl^-$	0	$10^{+0,15}$	Рассчитано по ΔZ° (Наумов и др., 1971)
$UO_2F^+ = UO_2^{2+} + F^-$	—	$10^{-4,59}$	К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев (1959)
$UO_2F_2 = UO_2^{2+} + 2F^-$	—	$10^{-7,93}$	То же
$UO_2F_3^- = UO_2^{2+} + 3F^-$	—	$10^{-10,47}$	„
$UO_2F_4^{2-} = UO_2^{2+} + 4F^-$	—	$10^{-11,84}$	„
С койевой кислотой CH_3OH-O  (Coy ⁻)			
$UO_2 Coy^+ = UO_2^{2+} + Coy^-$	—	$10^{-10,1}$	„
$UO_2 (Coy)_2 = UO_2^{2+} + 2Coy^-$	—	$10^{-17,5}$	„
С ацетилацетоном $CH_3CO^- = CHCOCH_2 \times$ $\times (Acac^-)$			
$UO_2 Acac^+ = UO_2^{2+} + Acac^-$	—	$10^{-7,66}$	„
$UO_2 (Acac)_2 = UO_2^{2+} + 2Acac^-$	—	$10^{-14,15}$	„
С другими органическими веществами	—	До 10^{-8} — 10^{-12}	„
$NaUO_2AsO_4 (ТВ) = Na^+ + UO_2^{2+} + AsO_4^{3-}$	—	$10^{-21,9}$	В. Г. Чухланцев и А. К. Шарова (1956)
С огенитом $Ca (UO_2)_2 (PO_4)_2 = Ca^{2+} + 2UO_2^{2+} + 2PO_4^{3-}$	0—0,1	10^{-45} — 10^{-46}	В. С. Серебrenников (1966)
$UO_2 HPO_4 (ТВ) = UO_2^{2+} + HPO_4^{2-}$	—	$10^{-10,67}$	В. Г. Чухланцев и С. И. Степанов (1956)

Уравнение	μ	K	Литература
$UO_2KPO_4(ТВ) = UO_2^{2+} + K^+ + PO_4^{3-}$	—	$10^{-23,11}$	То же
$UO_2NH_4PO_4(ТВ) = UO_2^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$	—	$10^{-26,36}$	„

Таблица 8

Константы основных равновесий четырехвалентного урана в водном растворе

Уравнение	μ	K	Литература
$U(OH)_4 = U^{4+} + 4OH^-$	0	$10^{-51,96}$	М. А. Степанов и Н. П. Галкин (1960)
$UO_2 + 2H_2O = U^{4+} + 4OH^-$	0	10^{-52}	В. В. Щербина и Г. Б. Наумов (1963)
$U^{4+} + H_2O = U(OH)^{3+} + H^+$	0	$10^{-1,14}$	М. А. Степанов и Н. П. Галкин (1960)
$U^{4+} + 2H_2O = U(OH)_2^{2+} + 2H^+$	0	$10^{-2,28}$	То же
$USO_4^{2-} = U^{4+} + SO_4^{2-}$	3,5	$10^{-3,24}$	К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев (1959)
$U(SO_4)_2 = U^{4+} + 2SO_4^{2-}$	3,5	$10^{-5,42}$	То же
$UCl_3^+ = U^{4+} + Cl^-$	2	$10^{-0,86}$	R. Day а. о. (1955)
$UCl_2^{2+} = U^{4+} + 2Cl^-$	2	$10^{-0,56}$	То же
$UF_3^+ + H^+ = U^{4+} + HF$	2	10^{-6}	„
$UF_2^{2+} + 2H^+ = U^{4+} + 2HF$	2	10^{-8}	„

С уменьшением содержания урана в растворе, а также при повышении температуры $n \rightarrow 1$. Как показали Б. Н. Рыженко и др. (1967), равенство концентраций однозарядных гидроксикомплексов $[UO_2OH^+]$ и димеров $[UO_2(OH)_2^{2+}]$ составляет $10^{-4,4}$. Н. М. Ни-

колаева и др. (1968) определили, что при температуре 50—90° С и общей концентрации урана в растворе $0,02 - 6 \cdot 10^{-3}$ М гидролиз идет в основном с образованием димеров $U_2O_5^{2+}$, а в более разбавленных растворах — с образованием UO_2OH^+ . Обе группы авторов констатируют, что при более высоких температурах (до 150—200° С) гидролиз уранила протекает с образованием главным образом UO_2OH^+ (рис. 8, 9).

Естественно поэтому, что в природных растворах, обычно значительно более разбавленных, полимеризацию уранил-иона можно не принимать во внимание, за исключением некоторых случаев переотложения урана в пределах рудных тел.

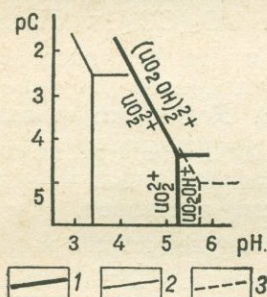


Рис. 8. Поля устойчивости различных ионов на первой ступени гидролиза уранила (по Б. Н. Рыженко и др., 1967).

1 — 25° С, $\mu \rightarrow 0$; 2 — 200° С, $\mu \rightarrow 0$; 3 — 25° С, $\mu = 0,5$

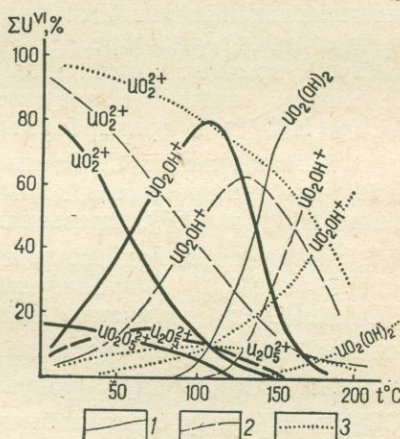
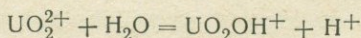


Рис. 9. Распределение различных ионов в зависимости от температуры в растворе нитрата уранила (по Н. М. Николаевой и др., 1968).

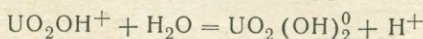
Молярные концентрации урана при 25° С: 1 — $7,8 \cdot 10^{-5}$; 2 — $6,25 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2,0 \cdot 10^{-2}$

Для оптимальных условий протекания гидролиза разбавленного раствора нитрата уранила по схеме:



Н. М. Николаевой и др. (1968) определена константа равновесия и ее изменение с температурой от 50 до 150° С ($\lg K = 3,668 - \frac{2633}{T}$), из чего следует, что $K_{25^\circ C} = 10^{-5,16}$. Поэтому при pH 5,16 устанавливается равенство мольных концентраций уранил-иона и гидроксуранила, а при $pH > 5,16$ гидроксикомплекс преобладает.

Дальнейший гидролиз в разбавленном растворе приводит к образованию недиссоциированного гидрата уранила



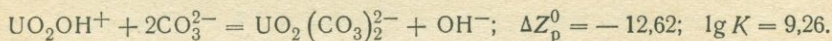
с константой гидролиза $K_{25^\circ\text{C}} = 10^{-10,3}$ (Николаева и др., 1968). По уточненным данным на основе согласованных величин изобарных потенциалов (Наумов и др., 1971) эта константа равна $10^{-7,28}$. Можно полагать поэтому, что при $\text{pH} > 7,28$ в растворе преобладает недиссоциированный гидрат.

При дальнейшем гидролизе урана в чистой воде возможно образование отрицательно заряженных гидроксикомплексов типа $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ с константами нестойкости соответственно $10^{-18,4}$ и $10^{-18,2}$. Однако, как отмечено выше, в присутствии других солей гидролиз уранил-иона может затрудняться вследствие образования комплексных ионов со многими несвязанными аддендами, присутствующими в растворе.

Наиболее прочные комплексы уран образует в карбонатной среде. При этом образуются диакводикарбонатуранил $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ и трикарбонатуранил $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$. Исследованиями Л. Мак-Клейна, Е. Балвинкеля и Дж. Хюггинса (1956) доказано, что трикарбонатный комплекс устойчив в растворе при отношении CO_3^{2-} к UO_2^{2+} , превышающем 3. Когда это отношение равно 3, например в водных растворах $\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3$, комплекс в некоторой степени гидролизует. Дикарбонатный комплекс $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ получают насыщением растворов, богатых CO_3^{2-} -ионом, карбонатом уранила. На воздухе такие растворы легко теряют CO_2 , образуя продукты гидролиза UO_2^{2+} и комплекс $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. В присутствии избытка HCO_3^- или CO_3^{2-} дикарбонатный комплекс превращается в трикарбонатный.

В литературе приводятся различные величины констант нестойкостей уранилкарбонатных комплексов (см. табл. 7). Возрастание ошибок в расчетах при использовании несогласованных констант химических равновесий, полученных разными авторами, заставило Г. Б. Наумова и др. (1971) провести большую работу по согласованию термодинамических констант. Константы химических равновесий, определенные из величин изобарных потенциалов, приведенных в указанном справочнике, представляются наиболее надежными и использованы в этой работе для расчетов, за исключением тех случаев, когда сделаны соответствующие оговорки.

Величину pH равновесия между гидроксикомплексом и уранилкарбонатными комплексами можно определить по уравнению



Отсюда

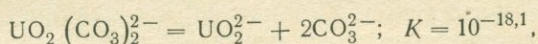
$$\text{pH} = 23,26 + \lg a_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Выше указывалось, что равновесие (одинаковые активности) UO_2^{2+} с UO_2OH^+ устанавливается при pH 5.16. Подставляя в урав-

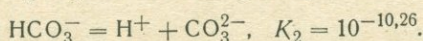
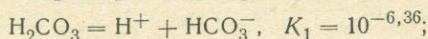
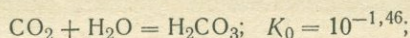
нение равновесия UO_2OH^+ с $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ эту величину рН, получим:

$$2 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = 5,16 - 23,26 = -18,1; \quad \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -9,05.$$

Аналогичный результат может быть получен и из константы нестойкости дикарбонатуранила:



откуда в условиях равных активностей UO_2^{2+} и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{9,05}$. Очевидно, начиная с этой активности, карбонат-ион выступает конкурентом иона OH^- и нарушает нормальный процесс гидролиза уранил-иона. В условиях карбонатного равновесия



Из совместного решения этих уравнений следует:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} - 2\text{pH} - \lg K_0 - \lg K_1 - \lg K_2.$$

Для данного случая ($\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -9,05$ и $\text{pH} = 5,16$)

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -9,05 - 2 \cdot 5,16 + 1,46 + 6,36 + 10,26 = -1,29.$$

Но поскольку

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-1,46}, \quad \text{а} \quad a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot 10^{-6,36}}{a_{\text{H}^+}},$$

то, следовательно, этим условиям отвечает

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-1,29} \cdot 10^{-1,46} = 10^{-2,75} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{10^{-2,75} \cdot 10^{-6,36}}{10^{-5,16}} = 10^{-3,95} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Таким образом, наличие в растворе CO_2 принципиально нарушает процесс гидролиза уранил-иона при $\sum \text{CO}_2 > 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($> 83 \text{ мг/л}$). Поэтому преобладание гидроксикомплексов можно ожидать лишь в ультрапресных водах, что, по данным Е. Д. Астрахана (1971), и наблюдается в таких грунтовых водах.

В наиболее распространенных подземных водах концентрация CO_2 в виде $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ измеряется десятками и первыми сотнями миллиграммов на литр воды. В углекислых водах она может превышать 1 г/л, достигая в отдельных случаях нескольких

граммов на литр *. Практически все количество уранил-иона при нейтрализации кислого раствора может быть полностью связано избыточным количеством карбонатов.

Следует отметить, что при отсутствии карбонатов гидролиз уранил-иона при нейтрализации кислых растворов может быть осложнен также образованием фторидных комплексов урана, а в сернокислых средах может иметь значение комплексообразование урана с сульфатами. Характерно, что прочность сульфатных комплексов четырехвалентного урана выше устойчивости уранил-сульфатных комплексов.

Очень незначительное комплексообразование урана в хлоридной среде, по мнению Г. Сиборга и Дж. Каца (1960), может быть только кажущимся, и его, по-видимому, не следует учитывать при определении форм нахождения урана в растворе. Также несущественно комплексообразование урана с нитратами и фосфатами. Как показали Н. М. Николаева и др. (1968) со ссылкой на работы Б. Г. Пожарского (1962) и М. А. Акимова с сотрудниками (1966), комплексообразование уранила с нитратом в растворах с концентрацией меньше $4 \cdot 10^{-2}$ М практически отсутствует и становится заметным лишь в 2 М азотной кислоте. Фосфатные комплексы уранила имеют константы нестойкости в пределах $4,6 - 9,8 \cdot 10^{-2}$ (Щербина и Наумов, 1963) и в сочетании с низкими концентрациями фосфора в природных водах вряд ли могут иметь существенное значение в миграции урана. Большее значение для геохимии урана может иметь возможность образования труднорастворимых фосфатов с величинами произведений растворимости $10^{-10} - 10^{-27}$ и, возможно, меньше.

Силикатные комплексы урана при нормальных температуре и давлении не обнаружены, хотя имеются отдельные указания на их возможную роль в переносе урана при высоких температурах (Ермолаев и др., 1965). Вероятно, большее значение силикат-ион может иметь при образовании труднорастворимых соединений, поскольку в экзогенных месторождениях встречается такой минерал, как коффинит — силикат четырехвалентного урана.

Не исключено влияние на миграцию урана в природных водах и ряда других химических элементов и ионов. Известна, например, возможность образования уранил-молибдатных комплексов (Рехарский, Плятт, 1967) и др. Но о величинах констант нестойкостей таких комплексов мало данных, поэтому степень их влияния трудно учесть.

Особое значение в миграции урана могут иметь воднорастворимые уран-органические соединения. Наличие уранил-органических соединений с константами нестойкостей, достигающими величин $10^{-8} - 10^{-12}$, а в отдельных случаях, например в соединениях с ацетилацетоном и с койевой кислотой, $10^{-14,15}$ и $10^{-17,5}$, позволяет

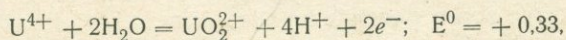
* Растворимость CO_2 в воде при нормальных температуре и давлении ($P_{\text{CO}_2} = 1$) составляет 0,033 М или 1,45 г/л (Алекин, 1952).

предполагать возможность миграции значительной части урана в форме уран-органических соединений и комплексных ионов. Койевая кислота и ацетилацетон входят в состав продуктов биохимического разложения, соответственно углеводов и углеводородов и поэтому могут находиться в воднорастворенном органическом веществе подземных вод. Эти и подобные им уранил-органические ионы и соединения могут быть конкурентами самым сильным минеральным аддендам.

Ничтожная величина произведения растворимости гидрата закиси урана (10^{-52}) и в общем меньшая прочность комплексных ионов четырехвалентного урана по сравнению с шестивалентным позволяют ожидать слабую миграционную способность четырехвалентного урана.

В содовом растворе четырехвалентный уран также образует карбонатные комплексы, константы нестойкости которых не определены. Карбонатный комплекс четырехвалентного урана устойчив только в растворах, содержащих избыток HCO_3^- или CO_3^{2-} . При добавлении к таким растворам ионов H^+ или OH^- происходит осаждение $\text{U}(\text{OH})_4$ (Мак-Клейн и др., 1956). При нагревании карбонатные комплексы четырехвалентного урана также разрушаются с образованием осадка $\text{U}(\text{OH})_4$. Растворимость $\text{U}(\text{OH})_4$ в карбонатных растворах при температурах $100-200^\circ\text{C}$ и давлениях выше 300 кгс/см^2 на несколько порядков ниже, чем соответствующих соединений шестивалентного урана (Наумов, 1962). Хотя окислительно-восстановительные равновесия четырех- и шестивалентного урана термодинамически и недостаточно обратимы, равновесный потенциал в этих системах устанавливается довольно быстро и может быть измерен достаточно точно.

Непосредственными потенциометрическими измерениями определено, что в кислой среде при отсутствии гидролиза



а следовательно,

$$E_h = 0,33 - 0,12 \text{ рН} + 0,03 \lg \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{U}^{4+}}}.$$

Равновесие уранил-иона с осадком окисла четырехвалентного урана определялось на основе термодинамических данных, при этом для полуреакции $\text{UO}_2 = \text{UO}_2^{2+} + 2e^-$ с использованием величины $\Delta Z_{\text{UO}_2^{2+}}^0 = -236,4$, по данным Американского бюро стандартов, которые цитировались Р. М. Гаррелсом (1962, 1968), В. В. Щербиной и Г. Б. Наумовым (1963) и др., $E^0 = 0,227 \text{ В}$.

На основе уточненной величины изобарного потенциала уранил-иона $\Delta Z_{\text{UO}_2^{2+}}^0 = -229,78$ (Наумов и др., 1971) стандартный

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных равновесий
растворенного урана с UO_2

Уравнение	$E^\circ, \text{В}$
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+0,327
$\text{UO}_2 - \text{UO}_2^{2+} + 2e^-$	+0,344
$\text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^-$	+0,519
$\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0,735
$\text{UO}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2e^-$	-0,169
$\text{UO}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 2e^-$	-0,295

потенциал этой полуреакции $E^0 = +0,344 \text{ В}$ и, следовательно,
 $E_h = 0,344 - 0,03 \lg a_{\text{UO}_2^{2+}}$.

Аналогичная картина наблюдалась при определениях потенциала равновесия уранил-карбонатных комплексов с UO_2 . Для полуреакции $\text{UO}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} + 2e^-$ при использовании величины $\Delta Z_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3}^0$ — по Л. Мак-Клейну и др. (1956) получаем величину $E^0 = -0,32$, а основываясь на константах нестойкости этого иона по А. К. Бабко и В. С. Коденской (1960), $E^0 = -0,38 \text{ В}$. По данным согласованных и уточненных изобарных потенциалов, приведенных Г. Б. Наумовым и др. (1971) для этой полуреакции, $E^0 = -0,295$. Все это в равной степени относится и к окислительно-восстановительным равновесиям дикарбонатууранила и гидроксиду уранила с твердой фазой UO_2 . При последующих расчетах использованы стандартные потенциалы, приведенные в табл. 9 и определенные на основе согласованных величин изобарных потенциалов.

Несмотря на различия численных значений стандартных потенциалов окислительно-восстановительных равновесий, все они однозначно показывают, что в процессе гидролиза и особенно при образовании уранил-карбонатных комплексов потенциал равновесия понижается.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Физико-химические исследования по определению состояния микроколичеств урана в растворах проводились И. Е. Стариком и Л. Б. Колядиным (1957). Опытами по ультрафильтрации ими было показано, что уран при его концентрации в растворе 10^{-8} М

не способен проходить через целлофан в интервале рН 2,5—7,5, а при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М в интервале рН 2,5—6,5. Существование урана в коллоидном состоянии при этих значениях рН подтверждено этими авторами в опытах по ультрацентрифугированию на роторной суперцентрифуге в поле 10 000g.

Результаты определения величины электрофоретической подвижности и направления движения урана в электрическом поле позволили этим авторам прийти к выводу, что в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе уран находится в коллоидной форме. При этом уменьшение электрофоретической подвижности в интервале рН 1—2 связано с образованием растворимых соединений уранил-иона. Большая подвижность в интервале рН 2,5—4,5 соответствует наличию положительно заряженных коллоидных продуктов гидролиза. При больших значениях рН подвижность уменьшается за счет уменьшения дзет-потенциала при переходе к изоэлектрической точке. При рН ~ 6 коллоид перезаряжается и далее гидраты уранила переходят в отрицательно заряженный комплексный карбонат уранила.

Иначе ведет себя уран в $1 \cdot 10^{-8}$ М растворе. Кривая электрофоретической подвижности не имеет в этом случае максимума в кислой области, «перезарядка» коллоида происходит при рН 4,5. Максимум электрофоретической подвижности при подкислении слабощелочного раствора соответствует рН ~ 6 .

Исследуя условия существования урана в океанической воде вышеуказанными методами с дополнительным использованием ионообменных смол, И. Е. Старик и Л. Б. Колядин (1957) установили его существование здесь в анионной форме в виде трикарбонатуранила — $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^-$, устойчивого при концентрациях карбонатного иона более 10^{-6} М.

При увеличении концентрации водородных ионов в океанической воде до значения рН 7,5 уран переходит в псевдоколлоидное состояние. В интервале рН 2,5—6 уран слабо адсорбирован на катионно-обменных коллоидных компонентах морской воды. В интервале рН 6—7,5 уран адсорбирован на коллоидных кремнистых частицах, адсорбционная связь с которыми более прочная, и может перейти с этих частиц лишь на стекло или анионит.

К аналогичным выводам о преимущественном нахождении урана в виде карбонатного комплекса пришли М. С. Ламбет и Д. С. Николаев (1962) при изучении вод Азовского моря и некоторых лиманов Азово-Черноморского бассейна. Эти авторы предположили также возможность существования уран-органических соединений в изученных водах, в частности соединений с гуминовыми кислотами (при рН $> 7,5$).

В океанической воде (рН $> 7,5$) по мнению И. Е. Старика и Л. Б. Колядина (1957), уран может оказаться нестабильным в водной фазе, если окислительно-восстановительный потенциал системы окажется настолько низким, что возможно восстановление урана до четырехвалентного состояния.

Специальные физико-химические исследования по определению форм нахождения урана в водах экзогенного эпигенетического месторождения и в питающих это месторождение водах гранитов провела М. Б. Серебрякова (1964). С использованием ультрафильтрации, диализа, адсорбции на ионитах и электродиализе ею были изучены шесть представительных проб подземных вод. В результате этих исследований было установлено, что в водах с общей минерализацией от 0,84 до 23,3 г/л и с содержаниями урана от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $2,6 \cdot 10^{-2}$ г/л последний находится в истинно растворенном состоянии в анионной форме. По заключению М. Б. Серебряковой, результаты экспериментального изучения форм нахождения урана в подземных водах полностью согласуются с расчетными определениями по методу А. К. Лисицина (1962).

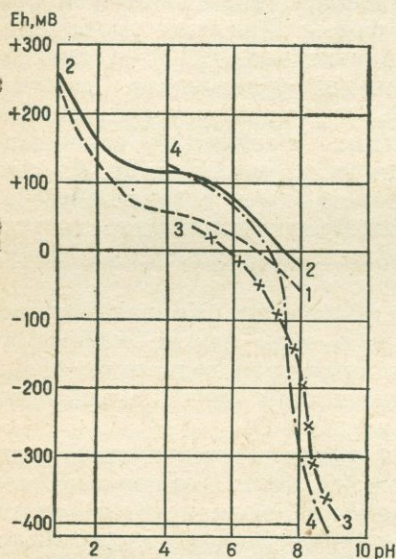


Рис. 10. Зависимость Eh системы U (IV)—U (VI) от pH в растворах с разным анионным составом (по Т. П. Поповой, 1962).

1 — сульфатный раствор; 2 — хлоридный раствор; 3 — сульфатный раствор, содержащий карбонаты; 4 — хлоридный раствор, содержащий карбонаты

Экспериментальное исследование влияния анионного состава природных вод на равновесие в системе $U^{VI}-U^{IV}$ выполнено Т. П. Поповой (1962). Эксперименты проводились с эквимолекулярными количествами шести- и четырехвалентного урана при его общей концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ М. Титрование щелочью производилось при начальных концентрациях серной и соляной кислот 0,05 н. Результаты опытов (рис. 10) показали последовательное снижение Eh равновесия в хлоридном и сульфатном растворах, особенно при добавлении карбонатов, что свидетельствует о соответствующем увеличении прочности комплексообразования уранил-иона и о затрудненном осаждении $U(OH)_4$ или UO_2 .

3. КОЛЛОИДНАЯ ФОРМА МИГРАЦИИ УРАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Склонность урана к образованию коллоидных растворов заставляет учитывать возможность этой формы его миграции в подземных водах.

Для отделения истинно растворенного урана от его коллоидной формы наиболее надежным методом является диализ.

При этом для получения интермицеллярной жидкости Г. Р. Кройт (1955) рекомендует использовать диализ, проводимый без обновления внешней жидкости до установления равновесия между последней и золями.

Другими методами, часто применяемыми для получения интермицеллярной жидкости, являются ультрафильтрация и центрифугирование. При ультрафильтрации исказить результаты может избирательная проницаемость или адсорбция на мембране или ее подложке. Эта избирательная проницаемость является следствием того, что мембрана оказывается положительно или отрицательно заряженной в соответствии со знаком заряда в неподвижной части двойного электрического слоя. Через отрицательно заряженную мембрану легче проходят положительно заряженные ионы, через положительно заряженную — отрицательно заряженные. При центрифугировании может возникнуть потенциал оседания, что также может изменить состав всплывшего слоя вследствие электролиза.

Рекомендуемый Г. Р. Кройтом (1955) способ получения интермицеллярной жидкости путем диализа без обмена диализующей жидкости положен М. Н. Яковлевой и М. А. Шуршалиной (1959) в основу полевого метода определения доли коллоидных форм переноса урана в природных водах. Метод заключается в следующем. Пробу исследуемой воды помещают в мешочек из целлофана, предварительно замоченного в дистиллированной воде. Мешочек с пробой опускают в стакан с дистиллированной водой такого же объема и подвешивают так, чтобы уровни воды в мешочке и стакане совпадали. При отсутствии коллоидных форм урана его концентрация в мешочке и стакане со временем уравнивается и становится вдвое меньше исходной. Количество урана в коллоидной форме устанавливаются по разности аналитических концентраций «в мешке и за мешком». Диализ по этому методу продолжают в течение двух дней. Этот срок достаточен для гарантированного уравнивания содержаний ионной формы урана по обе стороны целлофановой перегородки.

Следует отметить, что целлофановая пленка обладает заметной сорбционной емкостью. Поэтому при исследовании вод с низкими содержаниями урана, особенно если предполагается присутствие в них положительно заряженных ионов и коллоидных мицелл, целлофан следует замачивать в испытуемой воде для насыщения его сорбционной емкости, а затем уже проводить диализ без обмена диализующей жидкости. Невыполнение этого приема приводит к ошибочному «обнаружению» коллоидных форм.

Примеры результатов диализа ураноносных подземных вод из районов экзогенных урановых месторождений приведены в табл. 10. Из этих данных следует, что в пластовых, в том числе рудничных, водах с содержаниями урана до 10^{-2} г/л уран в коллоидной форме не обнаружен. В пластовых водах коллоидная форма урана найдена только в пробах воды, отобранных из скважин

Результаты диализа проб ураноносных подземных вод (при соотношении объемов пробы и дистиллированной воды 1:1)

Тип воды	Номер пробы	Формула химического состава	pH	Eh, мВ	Содержание урана в воде, г/л			Коллоидные формы миграции урана, %
					исходное	в целлофановом мешке	за целлофановым мешком	
Воды зон трещиноватости в гранитах	161	$M_{2,1}^{0,03} \frac{Cl49SO_444}{Na63Ca27Mg10}$	8,1	+205	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0
	3961	$M_{0,9}^{0,024} \frac{HCO_235SO_434Cl30}{Na78Ca13}$	7,7	+285	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0
Кислородные пластовые воды	169	$M_{1,8}^{0,054} \frac{SO_461HCO_324Cl115}{Na39Ca32Mg29}$	7,3	+270	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0
Грунтовые воды в заторфованных суглинках и супесях	2563	$M_{0,55}^{0,015} \frac{HCO_373SO_419}{Ca53Mg30Na17}$	6,7	+5	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0
	1863	$M_{0,64}^{0,017} \frac{HCO_379SO_412}{Ca51Mg31Na17}$	7,2	-110	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	30
Грунтовые воды в рудоносном торфянике	1763	$M_{0,4}^{0,012} \frac{HCO_389Cl17}{Ca55Mg34Na11}$	6,7	-122	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	50
	3063	$M_{0,47}^{0,012} \frac{HCO_377SO_416}{Ca59Mg28Na13}$	6,6	-33	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	50
	764	$M_{1,1}^{0,03} \frac{SO_469HCO_323}{Ca46Na28Mg23}$	6,1	-83	$1 \cdot 10^{-5}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$	0 0
Пластовые рудничные воды, отобранные при работе погружного насоса	3061	$M_{3,0}^{0,1} \frac{Cl57SO_438}{Na52Ca25Mg23}$	7,1	+150	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	20
	2661	$M_{2,6}^{0,086} \frac{Cl64SO_430}{Na65Ca20Mg14}$	7,3	-25	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	50
Рудничная вода в карьере	1462	$M_{22,9}^{1,06} \frac{Cl84SO_415}{Na75Mg14Ca11}$	7,3	+390	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0

с непостоянно работающими погружными насосами. Поскольку ни в одной пробе самоизливающейся воды, не содержащей рудной взвеси, коллоидный уран не был обнаружен, вероятной причиной его появления можно считать привнос с тонкой взвесью при резкой активизации гидродинамики в призабойных зонах скважин.

В грунтовых водах коллоидный уран был обнаружен только в пробах, которые отличались визуально наблюдаемой опалесценцией. В них уран присутствовал не только в коллоидной, но и во взвешенной форме, задерживаемой бумажным фильтром. В водах прозрачных, не опалесцирующих, коллоидного урана не обнаружено даже в пробах, отобранных из рудоносных торфов, где его появление наиболее вероятно.

Отдавая себе отчет в условности разделения коллоидных и истинно растворенных форм миграции применявшимся методом, можно все же прийти к выводу, что в целом для подземных вод осадочных пород коллоидная форма миграции урана не характерна. Все случаи обнаружения коллоидно-диспергированного урана относятся к участкам с нарушенным естественным гидравлическим режимом.

4. ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНАЯ ФОРМА МИГРАЦИИ УРАНА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Известное из химии водных растворов существование прочных комплексов урана с различными органическими аддендами указывает на возможность его миграции в подземных водах в виде воднорастворенных урансодержащих органических соединений и ионов. Этот вопрос изучался В. М. Пантелеевым (Германов, Пантелеев, 1968), предложившим экстракционный метод определения доли уран-органических соединений от общего количества растворенного урана. Урансодержащие органические соединения экстрагируют из водного раствора смесью органических растворителей (хлороформ + диэтиловый эфир + изобутиловый спирт + бензол), инертных по отношению к неорганическим ионам и соединениям урана. Количество экстрагируемого урана устанавливают по разности концентраций урана в воде до и после экстракции смесью органических растворителей.

В результате исследований В. М. Пантелеевым установлено, что в кислородных водах из полностью лимонитизированных пород зон пластового окисления уран не экстрагируется органическими растворителями. Дальше по потоку пластовых вод в не полностью окисленных породах появляются воднорастворенные урансодержащие органические вещества. Наибольшее количество урана, связанного с органическими веществами, обнаружено в водах на участках выклинивания зон пластовой лимонитизации (до 80—85%, а иногда и до 100% растворенного урана) и в окисленных частях рудных тел. В неокисленных частях рудных залежей и в зарудных сероцветных породах наблюдается уменьшение доли урансодер-

жащих органических соединений до 20—25% от суммы воднорастворенного урана.

Увеличение содержаний уран-органических соединений в пластовых водах происходит при одновременном увеличении содержания в водах органического углерода. Однако уменьшение доли урансодержащих органических соединений в водах зарудных сероцветов не сопровождается уменьшением в водах содержаний органического углерода. Отсюда можно сделать вывод, что урансодержащие органические вещества в водах возникают в процессе окислительного преобразования органического вещества пород и вод. Способностью связывать уран в прочные органоминеральные соединения обладают продукты неполного окисления органического вещества.

Проведенные нами совместно с В. М. Пантелеевым («Условия. . .», 1967) определения урансодержащих органических веществ в водах ураноносного торфяника показали, что питающие его кислородные воды не содержат урана, экстрагируемого органическими растворителями. В воде, насыщающей рудоносные торфяники, урансодержащие органические соединения составляют от четверти до половины и более суммы воднорастворенного урана.

Сравнительный материал, полученный путем проведения экстракций урана из подземных вод разного химического состава и из разных мест, примеры которых приведены в табл. 11, подтверждает ранее сделанный вывод об отсутствии урансодержащих органических веществ в кислородных водах с высокими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала. Наличие же урансодержащих органических веществ в водах на участках с биохимически разлагающимся органическим веществом подтверждено не повсеместно. Так, урансодержащие органические вещества не найдены в угленосных породах и в ряде рудоносных и безрудных торфяников.

Все это позволяет сделать заключение, что урансодержащие органические вещества в подземных водах распространены не повсеместно. По-видимому, они возникают в специфических условиях аэробного и анаэробного разложения органического вещества преимущественно битуминозной природы. При этом образуются определенные виды кислородных органических соединений, обладающих способностью связывать уран в очень прочные соединения типа хелатных. О возможности очень прочной связи урана с воднорастворенным органическим веществом свидетельствуют эксперименты В. М. Пантелеева. Уран-органические соединения, выделенные из воды в опытах В. М. Пантелеева, разлагались только в условиях, приводящих к их полной минерализации и аннигиляции. Можно ожидать поэтому, что в отдельных случаях прочность связи урана с воднорастворенным органическим веществом может быть соизмерима с устойчивостью уранил-карбонатных-комплексов.

К сожалению, в настоящее время мы практически не имеем прямой информации о составе и структуре растворенных уран-ор-

Примеры результатов экстракций урана из подземных вод смесью органических растворителей

Тип воды	Номер пробы	Формула химического состава	pH	Eh, мВ	t, °C	U, г/л	U _{орг}	Экстрагированный уран, %
Грунтовая вода заболоченного луга	5464	$M_{0,28}^{0,007} \frac{HCO_3 59 SO_4 33}{Ca 65 Na 27}$	7,3	+45	10	$2 \cdot 10^{-5}$	0	0
Вода в тростниковом торфе	5364	$M_{0,65}^{0,015} \frac{HCO_3 60 SO_4 36}{Mg 43 Ca 33 Na 24}$	6,6	+150	22	$1 \cdot 10^{-5}$	0	0
То же	1763	$M_{0,4}^{0,012} \frac{HCO_3 89 Cl 17}{Ca 55 Mg 34 Na 11}$	6,7	-120	20	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	44
Источник в очаге смешения кислородной и сероводородной воды	5564	$M_{7,0}^{0,23} \frac{Cl 68 SO_4 26}{Na 65 Mg 22 Ca 13}$	6,6	-200		$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	63
Пластовая вода в угленосных породах	1664	$M_{0,9}^{0,03} \frac{SO_4 59 HCO_3 29 Cl 13}{Ca 49 Na 40 Mg 12}$	7,3	+10	14	$8 \cdot 10^{-6}$	0	0
То же	4864	$M_{0,8}^{0,024} \frac{SO_4 44 Cl 31 HCO_3 25}{Na 50 Ca 36 Mg 14}$	8,0	-125	20	$2 \cdot 10^{-6}$	0	0
Пластовая вода в карбонатных породах вблизи руды	169	$M_{1,8}^{0,054} \frac{SO_4 61 HCO_3 24 Cl 15}{Na 39 Ca 32 Mg 29}$	7,2	+270	22	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0
Пластовая вода в терригенных сероцветных породах	1417	$M_{1,8}^{0,056} \frac{Cl 53 SO_4 37}{Na 71 Ca 15 Mg 14}$	7,5	-30	32	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	33
Термальна́я пластовая вода в терригенных сероцветных породах	6366	$M_{1,34}^{0,04} \frac{SO_4 54 Cl 28 HCO_3 18}{Na 76 Ca 15}$	7,2	-65	65	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	20

ганических соединений. Методические сложности, связанные с необходимостью сохранения естественного состояния природного водного раствора, затрудняют также выделение плохо экстрагируемых гидрофильных соединений. Из многочисленных экспериментальных работ и косвенных геологических данных мы знаем о большой роли гуминовых кислот и фульвокислот в гидрогеохимии урана. Помимо этих больших групп способностью прочно связывать уран обладают такие кислоты, как койевая, ацетил-ацетат и другие, что отмечено выше при обсуждении химии водных растворов урана. Но мы еще не умеем их выделять из водного раствора, не нарушая его физико-химического равновесия и соответственно не изменяя количественных соотношений форм миграции урана. Все это вызывает необходимость продолжать поиски методов извлечения и диагностики урансодержащих органических соединений из подземных вод.

5. ИОННАЯ ФОРМА МИГРАЦИИ УРАНА И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ ФОРМАМИ ЕГО НАХОЖДЕНИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Экспериментальное определение количественных соотношений всех форм нахождения урана в подземных водах представляет собой довольно сложную задачу, решение которой требует использования комплекса физико-химических методов исследования. Применительно к подземным водам, неравновесным с воздухом, эта задача дополнительно усложняется необходимостью проведения экспериментов без контакта водного раствора с воздушной атмосферой. Вместе с тем данные физико-химических исследований искусственных водных растворов урана дают возможность рассчитать количественные соотношения между основными формами нахождения урана в природных водах. Такой расчет сводится к совместному решению уравнений констант нестойкости всех возможных форм нахождения урана в растворе для условий, заданных химическим анализом воды, при предположении, что сумма учтенных ионных форм составляет суммарную концентрацию урана, определенную химическим анализом (Лисицин, 1962).

В общем виде количественные соотношения между формами нахождения урана в растворе зависят от констант нестойкости всех возможных ионных форм урана и других химических элементов, присутствующих в рассматриваемой пробе. Расчет сводится к решению уравнения высокой степени методом последовательного приближения или с помощью машинной техники. Однако в подавляющем большинстве случаев эту задачу можно упростить, практически не снижая точности расчета. Подземные воды до глубин, измеряемых сотнями метров, имеют часто температуру 20—30° С, что позволяет применять без температурных поправок константы химических равновесий, приводимые в справочниках обычно для 25° С. В случаях, когда есть основания предполагать наличие кол-

лоидных форм нахождения урана в растворе и урана, связанного с воднорастворенным органическим веществом, расчету предшествует предварительное отделение коллоидного урана с помощью диализа без обмена диализующей жидкости, а урансодержащих органических веществ — путем экстракции смесью органических растворителей.

Выбор системы уравнений, применение экспериментально-расчетного или расчетного метода зависят от особенностей химического состава воды. С учетом изложенного можно рекомендовать следующий оптимальный способ решения вопроса о количественных соотношениях между основными формами нахождения урана в подземных водах.

1. Герметично (без доступа в пробу воздуха) отобранные пробы при наличии взвеси отстаиваются в герметично упакованной стеклянной посуде до полного осветления. Фильтрация не рекомендуется из-за возможности дополнительного растворения ураноносной взвеси при аэрации воды. Полиэтиленовую посуду применять не следует, так как она газопроницаема и не полностью предохраняет пробу от окисления кислородом воздуха.

2. В пробах воды, обладающих опалесценцией, с помощью диализа без обмена диализующей жидкости необходимо определить количество коллоидных форм нахождения урана. Опыт показал, что в пробах прозрачных, не опалесцирующих, коллоидные формы нахождения этого элемента не обнаруживаются.

3. Путем экстракции смесью выше указанных органических растворителей определяют количество урана, связанного с воднорастворенным органическим веществом.

4. Уран, не экстрагируемый органическими растворителями, принимают за ионно-растворенные минеральные формы, из которых в обычных близейтральных водах берут в расчет UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, а в бескарбонатных водах учитывают также возможное наличие сульфатных и фторидных комплексов.

5. Концентрации несвязанных аддендов оценивают двумя способами. Если $\sum U \ll HCO_3^-$, $\sum U \ll SO_4^{2-}$; $\sum U \ll F^-$ и жесткость воды не высокая, концентрации этих аддендов берут из результатов химического анализа воды. При высокой жесткости воды необходимо предварительно определить равновесную концентрацию $[SO_4^{2-}]$ и $[HCO_3^-]$. Расчетное определение можно упростить с помощью номограмм, построенных В. А. Грабовниковым и Л. М. Самсоновой (1968). Порядок пользования номограммами следующий. Сначала в зависимости от величин $\sum SO_4^{2-}$ и $\sum (Ca+Mg)$ по номограмме, приведенной на рис. 11, а, производят приближенную оценку равновесной концентрации $[SO_4^{2-}]$ и суммарной концентрации несвязанных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Затем по номограмме на рис. 11, б в зависимости от $\sum HCO_3^-$ и концентрации оставшихся

несвязанными Ca^{2+} и Mg^{2+} приблизительно оценивают равновесный $[\text{HCO}_3^-]$.

При содержаниях урана, не сильно отличающихся от содержаний рассматриваемых макрокомпонентов химического состава воды, необходимо совместное решение уравнений констант нестойкостей сульфатных и карбонатных комплексов кальция, магния и урана.

В наиболее распространенных близонейтральных подземных во-

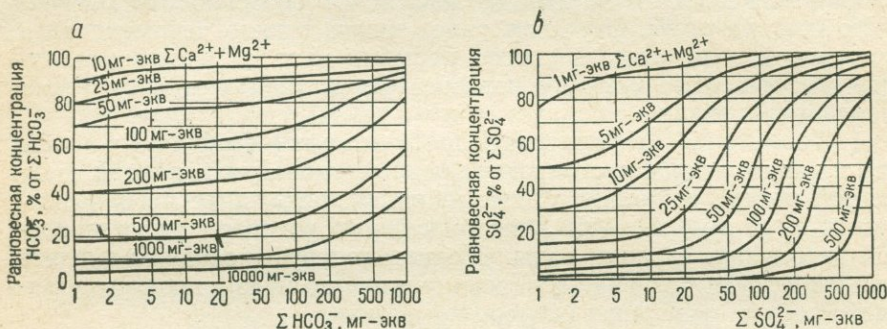
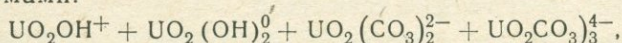
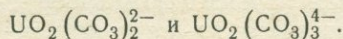


Рис. 11. Номограммы для приближенной оценки равновесных концентраций не связанных в комплексы гидрокарбонат-ионов (а) и сульфат-ионов (б) в природных водах в зависимости от суммарного (аналитически определенного) содержания в них кальция и магния

дах после отделения органоминеральных соединений оставшееся количество урана в растворе может быть представлено следующими формами:



а при значительной концентрации карбонатов ($\text{HCO}_3^- \gg 100$ мг/л)



Из констант нестойкостей комплексных ионов (см. табл. 7) следует:

$$\frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} \cdot a_{\text{OH}^-}}{[\text{UO}_2\text{OH}^+] \gamma_{(1)}} = 10^{-8,84};$$

$$\frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{[\text{UO}_2(\text{OH})_2^0]} = 10^{-15,56};$$

$$\frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^2}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}]} = 10^{-18,1};$$

$$\frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^3}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] \cdot \gamma_{(4)}} = 10^{-22,37};$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_{(1)} \cdot 10^{-10,26}}{a_{\text{H}^+}};$$

где $\gamma_{(1)}$, $\gamma_{(2)}$, $\gamma_{(4)}$ — коэффициенты активности соответственно одно-, двух- и четырехзарядных ионов, которые могут быть определены экспериментально, вычислены на основе теории Дебая—Гюккеля или взяты из табл. 12 для данной ионной силы раствора μ , равной полусумме произведения молярных концентраций на квадрат заряда каждого иона ($\mu = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot Z_i^2$).

Таблица 12

Коэффициенты активности в зависимости от ионной силы раствора

μ	$\gamma_{(1)}$	$\lg \gamma_{(1)}$	$\gamma_{(2)}$	$\lg \gamma_{(2)}$	$\gamma_{(3)}$	$\lg \gamma_{(3)}$	$\gamma_{(4)}$	$\lg \gamma_{(4)}$
0,0001	0,99	-0,005	0,95	-0,023	0,90	-0,046	0,83	-0,081
0,0002	0,98	-0,009	0,94	-0,027	0,87	-0,061	0,77	-0,114
0,0003	0,997	-0,011	0,927	-0,038	0,847	-0,073	0,737	-0,133
0,0004	0,937	-0,012	0,913	-0,040	0,823	-0,085	0,703	-0,154
0,0005	0,97	-0,014	0,90	-0,046	0,80	-0,097	0,67	-0,174
0,0006	0,968	-0,015	0,892	-0,050	0,786	-0,105	0,648	-0,199
0,0007	0,966	-0,015	0,884	-0,054	0,772	-0,113	0,626	-0,204
0,0008	0,964	-0,016	0,876	-0,058	0,758	-0,121	0,604	-0,219
0,0009	0,962	-0,017	0,868	-0,062	0,744	-0,129	0,582	-0,236
0,001	0,96	-0,018	0,86	-0,066	0,73	-0,147	0,86	-0,252
0,002	0,95	-0,023	0,81	-0,092	0,64	-0,194	0,45	-0,347
0,003	0,94	-0,027	0,78	-0,108	0,597	-0,224	0,40	-0,398
0,004	0,93	-0,032	0,75	-0,125	0,553	-0,258	0,35	-0,456
0,005	0,92	-0,037	0,72	-0,143	0,51	-0,293	0,30	-0,523
0,006	0,914	-0,040	0,702	-0,154	0,486	-0,314	0,278	-0,556
0,007	0,908	-0,042	0,684	-0,165	0,462	-0,336	0,256	-0,592
0,008	0,902	-0,045	0,666	-0,177	0,438	-0,359	0,234	-0,631
0,009	0,896	-0,048	0,648	-0,189	0,414	-0,383	0,212	-0,674
0,01	0,89	-0,051	0,63	-0,201	0,39	-0,409	0,19	-0,712
0,02	0,87	-0,061	0,57	-0,245	0,28	-0,553	0,12	-0,921
0,03	0,85	-0,071	0,527	-0,279	0,237	-0,626	0,094	-1,087
0,04	0,83	-0,081	0,484	-0,317	0,193	-0,715	0,066	-1,181
0,05	0,81	-0,092	0,44	-0,357	0,15	-0,824	0,04	-1,398
0,06	0,804	-0,095	0,418	-0,379	0,136	-0,867	0,034	-1,469
0,07	0,798	-0,098	0,396	-0,403	0,122	-0,914	0,028	-1,553
0,08	0,792	-0,102	0,374	-0,428	0,108	-0,967	0,022	-1,658
0,09	0,786	-0,105	0,352	-0,454	0,094	-1,027	0,016	-1,796
0,1	0,78	-0,108	0,33	-0,482	0,08	-1,097	0,01	-2
0,2	0,70	-0,155	0,24	-0,62	0,04	-1,398	0,003	-2,523
0,3	0,66	-0,181	0,15	-0,83				
0,4	0,64	-0,194	0,06	-1,28				
0,5	0,62	-0,208						

Выразив все ожидаемые формы нахождения урана в растворе через равновесную концентрацию уранил-иона (UO_2^{2+}), получаем

следующее уравнение:

$$[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} + \frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} \cdot a_{\text{OH}^-}}{\gamma_{(1)} \cdot 10^{-8,84}} + \frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{10^{-15,56}} +$$

$$+ \frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^2}{10^{-18,1}} + \frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot \gamma_{(2)} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^3}{\gamma_{(4)} \cdot 10^{-22,37}} = \sum U.$$

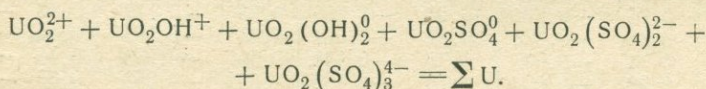
Из этого уравнения следует, что

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{[\sum U]}{\gamma_{(2)} + \frac{\gamma_{(2)} \cdot a_{\text{OH}^-}}{\gamma_{(1)} \cdot 10^{-8,84}} + \frac{\gamma_{(2)} \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{10^{-15,56}} + \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}^2}{10^{-18,1}} - \frac{\gamma_{(2)} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^3}{\gamma_{(4)} \cdot 10^{-22,37}}}$$

Зная равновесную концентрацию уранил-иона, по величинам констант нестойкостей определяют концентрации остальных ионов в условиях, заданных химическим анализом воды.

Выше отмечалось, что в кислых водах, помимо уранил-иона, его полимеров и гидратированных форм, могут присутствовать также уранил-сульфатные комплексы.

В сернокислых растворах с концентрацией урана меньше $10^{-4,4}$ М, когда полимеризацией уранил-иона можно пренебречь, суммарное количество этого элемента можно представить состоящим из:



Сернокислые растворы часто имеют ионную силу больше 0,1, что затрудняет применение теории активностей и использование термодинамических констант химических равновесий. Для таких растворов удобнее пользоваться концентрационными константами. Используя концентрационные константы нестойкости, приведенные в табл. 7, можно написать:

$$[\text{UO}_2^{2+}] + \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]}{10^{-8,87}} + \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2}{10^{-12,54}} + \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-1,7}} +$$

$$+ \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2}{10^{-2,55}} + \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^3}{10^{-3,4}} = \sum U;$$

откуда

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\sum U}{1 + \frac{[\text{OH}^-]}{10^{-8,84}} + \frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-12,54}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-1,7}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2}{10^{-2,55}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3}{10^{-3,4}}}$$

Определив равновесную концентрацию уранил-иона по величинам констант нестойкостей и заданным концентрациям $[\text{SO}_4^{2-}]$

и $[\text{OH}^-]$, определяют концентрации остальных форм нахождения урана.

При содержаниях урана больше $10^{-4,4}$ М приходится учитывать возможность нахождения полимеров уранила, в первую очередь $\text{UO}_2(\text{OH})_2^{2+}$. В этом случае равновесную концентрацию уранил-иона находят из уравнения:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-22,17}} [\text{UO}_2^{2+}]^2 + \left(1 + \frac{[\text{OH}^-]}{10^{-8,84}} + \frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-12,54}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-1,7}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2}{10^{-2,55}} + \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3}{10^{-3,4}} \right) [\text{UO}_2^{2+}] = \Sigma \text{U}.$$

Естественно, что точность изложенного способа определения форм миграции урана (да и любых других химических элементов) зависит от достоверности исходных данных: полноты извлечения урансодержащих органических соединений, определения всех несвязанных аддендов, точности констант нестойкости основных ионных форм и т. п. Тем не менее даже ориентировочная оценка возможных форм нахождения интересующих элементов в растворе позволяет установить порядок величин содержания каждой из них, без чего нельзя анализировать гидрогеохимические условия минералообразования.

Определение состояния урана в подземных водах не является самоцелью. Знать формы миграции урана в данном случае необходимо для определения условий его осаждения из подземных вод. Из вышеизложенного следует, что количественные соотношения между основными формами нахождения урана в подземных водах находятся в сложной зависимости от различий в их химическом составе. Поэтому для определения количественных соотношений между формами нахождения урана в природном водном растворе необходимо применение вышеизложенного экспериментально-расчетного или в более простых случаях расчетного способа.

На основе проведенных исследований можно отметить, что в наиболее распространенных подземных водах районов экзогенных месторождений уран присутствует преимущественно в виде уранил-карбонатных комплексов с подчиненным количеством гидроксидных комплексов уранила. Эти формы нахождения урана преобладают и в водах из экзогенных руд. В отдельных вышеуказанных случаях значительная часть урана связана с воднорастворенным органическим веществом.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД

Удаление урана из раствора может осуществляться в результате разных причин. Его миграции в подземных водах могут препятствовать значительные количества ванадия, фосфора, мышьяка и кремнезема, анионные формы которых с катионной ураниловой частью растворенного урана способны образовывать труднорастворимые соединения в виде сложных ванадатов, фосфатов, арсенатов и силикатов. Известно также, что уран хорошо сорбируется гидроокислами железа, алюминия, органическим веществом угольного и нефтяного ряда, некоторыми минералами группы глини и другими природными сорбентами. При этом, как указывалось выше, максимальная сорбция урана происходит в слабокислой области, когда он преобладает в растворе в виде положительно заряженных ионов и коллоидных мицелл. Однако основной минеральной формой промышленных руд в экзогенных эпигенетических месторождениях этого элемента являются черни, смолка и изредка коффинит, т. е. соединения, содержащие то или иное количество четырехвалентного урана. Поэтому основной интерес представляет выяснение условий осаждения урана из подземных вод при его восстановлении.

1. ВЕЛИЧИНЫ КИСЛОРОДНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОКИСЛОВ УРАНА, ОСАЖДАЮЩИХСЯ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД

Общую формулу окислов урана выражают обычно в виде $(U_{1-y}^{IV} U_y^{VI})O_{2+y}$ или в виде UO_x , где x изменяется от 2 до 3 и называется кислородным коэффициентом (отношение числа атомов кислорода к атомам урана). В ряду бесториевых окислов по химическим признакам выделяют настураны с величиной кислородного коэффициента 2,16—2,7 и урановые черни с величиной кислородного коэффициента 2,7—2,92 (Гецева, Савельева, 1956). Указанные химические признаки разделения Р. В. Гецева и К. Т. Савельева относят как к остаточным черням, которые развиваются по окисляющимся настуранам, так и к регенерированным черням, образование которых происходит при осаждении урана в восстановительной обстановке.

Принято считать, что наиболее вероятной первичной формулой окислов урана, образующихся при процессах его восстановления, является $U_3O_8 \rightarrow U_4O_9 (UO_{2,67} \rightarrow UO_{2,25})$. В литературе, однако, отмечается, что образование U_3O_8 происходит лишь при большом пере-сыщении раствора (правило ступеней превращения Оствальда), в то время как из разбавленных растворов образование метастабильных фаз термодинамически «невыгодно», в связи с чем в первую очередь возникают наиболее стабильные фазы (Дымков, 1967).

М. Ф. Каширцева (1963) при специальном исследовании установила, что регенерированные урановые черни и настураны экзогенных эпигенетических месторождений имеют общие кристаллохимические свойства и химический состав и различаются только морфологией выделений. Исследованные ею черни имели кислородные коэффициенты 2,17—2,5, т. е. те же величины, что и у настуранов.

В более поздней работе М. Ф. Каширцевой (1970) приведены сводные данные по величинам кислородных коэффициентов черней рассматриваемой группы месторождений, графически спроектированные на одну гипотетическую залежь. По этим данным, величины кислородных коэффициентов черней изменяются от 2,1 до 3,0. В пределах рудного ролла величины кислородных коэффициентов распределены незакономерно. В отдельных пробах М. Ф. Каширцевой установлено понижение величин кислородных коэффициентов с увеличением удельного веса фракций (от 3,0 во фракции с удельным весом меньше 2,2 до 2,65—2,68 во фракции с удельным весом больше 3). С уменьшением зернистости рудоносного песка также отмечается уменьшение величин кислородных коэффициентов черней (от 3,0 во фракции с классом крупности больше 0,5 мм до 2,95 во фракции с классом крупности 0,5—0,071). Среднее значение величины кислородного коэффициента черней в сероцветных рудоносных породах определено как 2,63 (при вариациях от 2,1 до 3,0), в то время как в не полностью лимонитизированных породах он достигает 2,86 (при вариациях в пределах 2,63—2,98). Различие в величинах кислородных коэффициентов черней и общее преобладание шестивалентного урана, по мнению М. Ф. Каширцевой, указывает на различную геохимическую обстановку в момент их образования и характеризует эту обстановку.

Однако, учитывая легкую окисляемость четырехвалентного урана, наиболее характерную для тонкодисперсных черней, можно полагать, что разная степень окисленности урановых руд может быть не только и не столько следствием различий в геохимической обстановке минералообразования, но и результатом их последующего окисления, особенно при вскрытии руд горными работами и при хранении образцов на воздухе.

Ввиду возможности окисления черней на воздухе представлялось необходимым провести серию определений степени их окис-

ленности для большого количества образцов, с обязательным учетом условий вскрытия руд и времени их контакта с воздухом.

Большие трудности, связанные с выделением черней для их анализа обычным методом объемного титрования, осложняют решение этого вопроса. Поэтому для определения величин кислородных коэффициентов черней был применен метод определения содержания урана с арсеназо-III. Высокая чувствительность этого реагента позволяет использовать для анализа минимальные количества материала, а отсутствие в рудах экзогенных месторождений тория, циркония и малые количества титана снижают требования к чистоте материала, что дает возможность использовать метод в упрощенной модификации.

ПРИНЦИП ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДНОГО КОЭФФИЦИЕНТА УРАНОВЫХ ЧЕРНЕЙ И ЧЕРНИЕВЫХ РУД

В. Ф. Лукьянов с сотрудниками (1960) предложили метод фотометрического определения урана, который основан на способности реагента арсеназо-III образовывать с катионом U^{4+} в сильно-кислой среде внутрикомплексное соединение.

Легко подвергаясь гидролизу, U^{4+} образует окрашенный комплекс с арсеназо-III в 2—10 н. HCl (максимальное развитие окраски соединения арсеназо-III с UO_2^{2+} наблюдается при pH 1,5—3,0). Колориметрирование комплекса арсеназо-III с U^{IV} рекомендуется проводить в растворе 4 н. HCl. Восстановление урана до четырехвалентного состояния проводят гранулированным цинком в присутствии аскорбиновой кислоты. Определяемый минимум урана равен 0,04 мкг в 1 мл раствора.

Особая прочность этого комплекса позволяет определять уран в присутствии анионов, которые обычно маскируют цветные реакции (фосфаты, оксалаты, сульфаты и др.). При отношениях $U^{IV} : F = 1 : 25$; $U^{IV} : PO_4^{3-} = 1 : 10\ 000$; $U^{IV} : SO_4^{2-} = 1 : 50\ 000$ ошибка определения не превышает 5%. Большинство катионов также не мешают определению урана. Однако содержание редкоземельных элементов не должно превышать отношения $U : TR = 1 : 60$. Неблагоприятное влияние оказывает присутствие заметных количеств циркония, гафния, тория. Для исключения влияния циркония его маскируют щавелевой кислотой. Поскольку торий реагирует с арсеназо-III аналогично урану, то если их количества одного порядка, результаты анализа получаются завышенными. Содержание тория в анализируемом образце можно определить фотометрированием окисленной аликвотной части исходного раствора с арсеназо-III. Содержание урана определяют в этом случае по разности $[(U + Th) - Th]$.

Титан не дает заметной цветной реакции с арсеназо-III, но вызывает некоторое занижение результатов определения урана. Это связано с тем, что металлический цинк восстанавливает титан до трехвалентного состояния, а последний может разрушать

арсеназо-III. При весовом отношении $U : Ti = 1 : 9$ ошибка определения 5%. Поэтому после обработки цинком титан рекомендуется окислять солянокислым гидроксиламином.

В вышеописанном методе колориметрируется только четырехвалентный уран. Это использовано нами для определения количества U^{IV} и U^{VI} в урановых минералах и рудах. После разложения урановых черней и смолков в 4 н. HCl при отсутствии окислителя или восстановителя урана можно прямым колориметрированием определить содержание U^{IV} , а затем после восстановления всего урана до четырехвалентного состояния определить сумму растворенного урана. Разность между суммарным содержанием урана и содержанием U^{IV} составит содержание U^{VI} .

Малые количества материала, необходимого для анализа, позволяют отбирать его с минимальным количеством мешающих примесей, а высокая производительность метода делает возможной многочисленность определений.

ХОД АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИСЛОРОДНОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Четырехвалентный уран, являясь сильным восстановителем, в растворах неустойчив и на воздухе легко окисляется до шестивалентного состояния. Поэтому растворение анализируемого материала, отбор аликвотной части полученного раствора для связывания элемента в окрашенный комплекс и фотометрирование проводили в атмосфере CO_2 . Соляную кислоту, используемую в анализе, также насыщали углекислым газом в течение нескольких минут, после чего ее хранили в закрытой посуде. Мерные колбы, необходимые для проведения анализа, также заполняли CO_2 и плотно закрывали пробками.

Для разложения анализируемого образца использовали стеклянную коническую колбу. Колба имела резиновую пробку с пропущенными сквозь нее двумя стеклянными трубками для подвода CO_2 от аппарата Киппа и вывода газа. В колбу помещали ~100 мл 4 н. HCl , пробку закрывали, подключали ток CO_2 и нагревали кислоту до кипения. Небольшое количество руды или почти чистого минерала (~0,001—0,5 г, в зависимости от содержания урана) быстро вносили в горячую кислоту и кипятили в течение 1—2 мин. Не прекращая подачу углекислого газа, раствор охлаждали до комнатной температуры в холодной водяной бане. Пипеткой с грушей быстро отбирали необходимый для колориметрирования объем полученного раствора (1—10 мл) в мерную колбу объемом 50 мл, предварительно заполненную CO_2 ; туда же вводили 2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо-III; объем доводили до метки 4 н. HCl , насыщенной CO_2 . Раствор перемешивали и измеряли его оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М или ФЭК-56 с красным светофильтром в кювете с толщиной слоя 30 или 50 мм. Для сравнения использовали не содержащий урана раствор (2 мл 0,05%-ного раствора арсеназо-III на 50 мл 4н. HCl).

Если в анализируемой пробе присутствует цирконий, то перед добавлением арсеназо-III в раствор рекомендуется добавлять 2 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты. Такое же количество щавелевой кислоты добавляют во все растворы при построении калибровочной кривой, по которой находят содержание урана.

Окраска исследуемого раствора после добавления в него арсеназо-III должна быть красно-фиолетовой. Если раствор окрасится в фиолетовый, синий или зеленый цвет, необходимо отобрать для колориметрирования меньший объем первоначального раствора.

После определения содержания U^{IV} ток CO_2 прекращали; пипеткой с грушей отбирали аликвотную часть раствора (1—10 мл) в коническую колбу объемом 50—100 мл; суммарное содержание урана определяли после его восстановления гранулированным цинком по методу, предложенному В. Ф. Лукьяновым и др. (1960). Для этого в колбу с 1—10 мл раствора (в зависимости от объема аликвотной части) приливали 4 н. HCl столько, чтобы общий объем не превышал 12 мл. На кончике шпателя добавляли аскорбиновую кислоту и 2 г (5—6 гранул) металлического цинка. Колбу накрывали часовым стеклом и оставляли на 7—10 мин для восстановления урана до четырехвалентного состояния. После этого содержимое конической колбы количественно (но без цинка) переносили в мерную колбу на 50 мл и туда прибавляли 2 мл 0,05%-ного арсеназо-III. В пробы, где предполагалось наличие циркония, приливали 2 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты, а для нейтрализации влияния трехвалентного титана — 30 капель гидроксиламина (30%-ный раствор). Объем доводили до метки добавлением 4 н. HCl , раствор перемешивали и измеряли его оптическую плотность на фотоколориметре.

Разность между суммарным содержанием урана и содержанием U^{IV} определялась как U^{VI} .

Для выражения результатов анализов в виде кислородного коэффициента уранового окисла использовали следующие соотношения.

Атомное отношение кислорода к урану — кислородный коэффициент x — в соединении UO_x изменяется от 2 в окисле UO_2 до 3 — в окисле UO_3 . В общем виде величину x можно выразить следующим уравнением:

$$x = \frac{\frac{2U^{IV}}{238} + \frac{3U^{VI}}{238}}{\frac{U^{IV}}{238} + \frac{U^{VI}}{238}} \quad \text{или} \quad x = \frac{2U^{IV} + 3U^{VI}}{U^{IV} + U^{VI}}$$

где U^{IV} и U^{VI} — соответственно содержания четырех- и шестивалентного урана в весовых единицах на единицу объема раствора.

Серией параллельных анализов установлено, что кислородный коэффициент определяется с точностью до второй цифры после

запятой. Отношение $U^{IV} : U^{VI}$ определяется с аналитической точностью $\pm 5\%$, а из-за неоднородности материала воспроизводимость результатов может быть снижена до 20—35 отн. %.

Сравнение результатов определений степени окисленности минералов и руд колориметрическим методом с арсеназо-III и методом объемного титрования (табл. 13) показало удовлетворительную сходимость. Определение кислородного коэффициента методом объемного титрования производилось по модификации Т. Л. Покровской, т. е. путем разложения навески в HCl, осаждением урана в виде фосфата и т. д. Для титрования применялся $K_2Cr_2O_7$.

Таблица 13

Сопоставление результатов определений кислородного коэффициента методами объемного титрования и колориметрическим — с арсеназо-III

Материал	Номер образца	U, %	Кислородный коэффициент x в UO_x		Примечание	
			объемный метод	колориметрический метод		
Урановые смолки гидротермальных месторождений	170	48,14	2,3 2,55	2,16 2,20	$ZrO_2 = 2,6\%$ $ZrO_2 = 0,37\%$ $ZrO_2 = 2,03\%$ $TiO_2 = 1,7\%$	
	507	56,70	2,58	2,43		
	272	49,51	2,4	2,13		
			2,36	2,22		
	209			2,27		2,16
						2,25
						2,23
						2,17
						2,15
	2562			2,63		2,23
2,14						
2,62						
85	65,33		2,1	2,62		
Смолка в обугленном растительном остатке	54		2,65	2,1		
				2,58		
				2,55		
				2,62		
				2,50		
1	0,24		2,7	2,52		
				2,57		
				2,8		
Песок с чернью	1	0,24	2,7	2,8		

Поскольку при подготовке образца и в ходе анализа имеется больше возможностей окислить уран, чем его восстановить, несколько пониженные величины кислородных коэффициентов, установленные колориметрическим методом, по сравнению с результатами его определения методом объемного титрования, по-видимому, ближе отвечают действительности. Это обстоятельство также

свидетельствует о преимуществе предлагаемого метода по сравнению с объемным титрованием. Кроме того, данные табл. 13 указывают на применимость метода для анализа не только регенерированных черней, но и смолков гидротермальных месторождений.

Как и для всех химических способов определения валентного состояния элементов в твердой фазе, наиболее уязвимым местом рассматриваемого метода является возможность протекания окислительно-восстановительных реакций между элементами с переменной валентностью при растворении смеси минералов. В данном случае установлено, в частности, искажающее влияние примеси минералов окисного железа, резко повышающих величину кислородного коэффициента. Поэтому совершенно недопустимо попадание в материал для анализа примеси гидроокислов железа. Примесь сидерита и пирита не оказывает существенного влияния на изменение величины кислородного коэффициента урановых черней. Наблюдавшееся слабое возрастание величин кислородных коэффициентов от добавки сидерита связано, по-видимому, с содержанием в нем некоторого количества окисного железа (табл. 14).

Таблица 14

Влияние добавки минералов железа в руду на изменение кислородного коэффициента урановых окислов

Номер образца	U, %	Кислородный коэффициент x в UO_x							
		в исходном образце	после добавки лимонита, мг/100 мл			после добавки сидерита, ($Fe^{II} : Fe^{III} = 25$) вес. %		после добавки пирита, вес. %	
			100	50	5	1	50	1	50
5466	38,2	2,4	3,0	3,0	3,0				
209-C		2,3							
7333	2,4	2,4—2,5				2,44	2,4—2,46	2,4—2,45	2,3—2,5
7933	3,1	2,4—2,45				2,5	2,6	2,4	2,4
9770	0,3	2,2—2,35				2,35—2,5	2,7	2,35—2,4	2,2—2,3

Валентное состояние урана в рудах в ходе анализа может измениться под влиянием не только железа, но и часто присутствующего в них сульфида молибдена и органического вещества. Известно, что сульфид молибдена в кислоте становится окислителем урана, а органическое вещество может быть его восстановителем. Не исключено также взаимодействие органического вещества с арсеназо-III, которое может исказить результаты колориметрического определения урана. Однако опыт изучения ураноносных углей показал, что результаты определения урана с арсеназо-III и люминесцентным способом практически совпадают. Геохимическая зональность в ураноносных углях четко контролируется кон-

тактом с лимонитизированными породами (рис. 12). Окисляющего влияния молибдена на уран при этом не обнаруживается. Следовательно, можно надеяться, что вышеописанный способ определе-

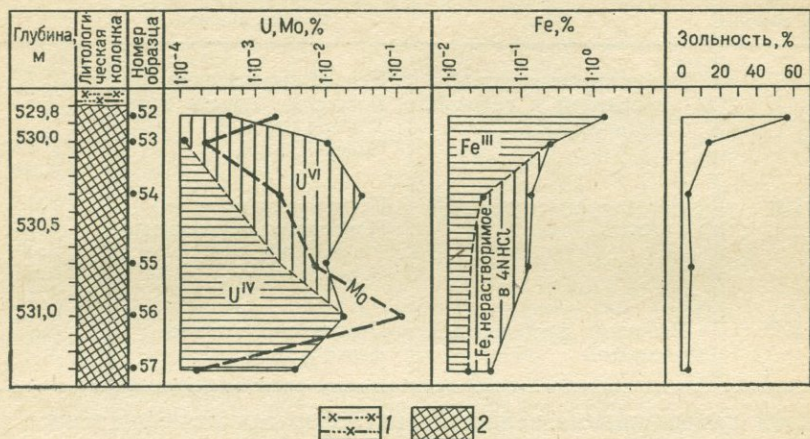


Рис. 12. Геохимический разрез ураноносного угля.

1 — алевролит песчаный, лимонитизированный; 2 — уголь бурый фюзеновый, с редкими выделениями пирита

ния валентного состояния урана в рудах может быть использован и при изучении ураноносных углей, по крайней мере тех их разновидностей, которые не взаимодействуют с арсеназо-III.

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КОНТАКТА РУД С ВОЗДУХОМ НА ВЕЛИЧИНЫ КИСЛОРОДНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАНОВЫХ ЧЕРНЕЙ

У многих геологов бытует представление о слабой изменчивости пород и минералов при хранении образцов на воздухе. Поэтому вопрос о необходимости герметичного отбора и хранения образцов для определения в них химически активных компонентов требует дополнительного обоснования.

Насколько существенно изменение кислородного коэффициента урановых черней в рудах при хранении образцов на воздухе, можно судить по результатам повторных анализов не герметично отобранных образцов, приведенных в табл. 15. Повторные определения в таких образцах обнаруживают увеличение степени окисленности урана. Основные изменения наблюдаются в первый день и даже в первый час их контакта с воздухом. Уменьшение скорости окисления во времени может быть связано со свойствами черней и особенно с их высыханием и переходом от реакций с участием раствора к твердофазовым реакциям, протекающим, как известно, со значительно меньшей скоростью.

Установлена также зависимость величины кислородного коэффициента от количества черней в образце руды. В пределах одного

Изменение кислородного коэффициента черни в руде при хранении образца на воздухе

Номер образца	Руда	Условия анализа	x в UO_x
97	Песок грубозернистый с гравием и галькой, темно-серый	Первое определение	2,47
		Повторное определение в тот же день	2,75
		Через 10 дней	2,82 2,82
108	Песок среднезернистый, черный	Первое определение	2,46
		Повторное определение в тот же день	2,62
		Через 5 дней	2,56 2,60 2,66
870	Песчаник карбонатный, черный	Первое определение	2,47
		Через 9 дней	3,0

образца самые низкие величины кислородных коэффициентов установлены в участках, наиболее обогащенных чернями, а самые высокие — в участках с тонким порошковатым, не сплошным налетом черней (табл. 16). Эти различия мы также склонны объяснять разной степенью окисленности черней кислородом воздуха. Естественно, что в наибольшей степени окислены несплошные порошковатые налеты, тогда как в участках с обильными выделениями черней степень окисления всей массы при одинаковом времени контакта с воздухом меньшая.

Зависимость степени окисленности черней от проницаемости руды отчетливо видна при анализе кислородных коэффициентов черней из образцов, представленных глинами с линзами и гнездами песка (табл. 17). В таких образцах черни из глин гораздо менее окислены, чем из песка, несмотря на меньшее содержание урана в глинистых прослоях. Из сопоставления данных табл. 16 и 17 следует, что проницаемость руды оказывает большее влияние на окисление черней кислородом воздуха, чем содержание урана в руде.

Сводные данные по распределению и вариациям кислородных коэффициентов черней в основных литологических разностях рудоносных пород, различающихся по проницаемости, приведены на рис. 13. Время и условия аэрации образцов, взятых в различных

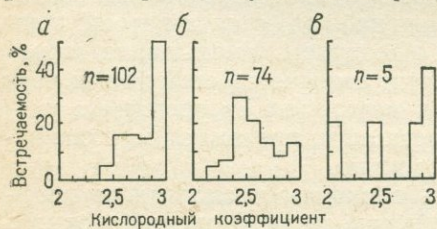


Рис. 13. Гистограммы распределения величин кислородных коэффициентов урановых черней в литологических разностях руд, различающихся по проницаемости.

a — пески, иногда с гравием и галькой; *б* — пески глинистые, песчаники, пески из гнезд и линз в неправильном переслаивании песка и глины; *в* — глины, алевролиты

Зависимость степени окисленности руды от содержания черней

Номер образца	Руда	Участки образца	x в UO_x
284	Песок пятнистый, черного и темно-серого цвета	Черного цвета со сплошным налетом урановых черней на песчаных зернах	2,35 2,38
		Темно-серого цвета с несплошными выделениями черней	2,53 2,58
362a	Тонкое переслаивание рудоносного песка и лимонитизированной глины	Угльно-черного цвета с выделениями черней и тонкодисперсной смолки, подтвержденной рентгеноструктурным анализом	2,21 2,23
		Черного цвета с выделениями окислов урана	2,42 2,41 2,42
			2,44
		Темно-серого цвета с несплошным налетом черней на песчаных зернах	2,55 2,50
		Светло-серого цвета, обедненные урановыми чернями	2,80 2,80
6-2	Песок темно-серый, с тонкими пропластками лимонитизированной глины	Черного цвета, обогащенные урановыми чернями	2,58 2,58
		В средней пробе песка без примеси глины	2,86 2,84 2,80

Таблица 17

Зависимость степени окисленности черней от проницаемости рудоносной породы

Номер образца	Руда	Рудоносная порода	x в UO_x
49-С	Глина голубовато-серая, с линзами и гнездами темно-серого песка	Глина	2,45
		Песок	2,8
50-С	То же	Глина	2,07
		Песок	2,7

участках нескольких месторождений, различны. Поэтому для суждения о степени влияния проницаемости (опосредствованной через литологический состав) на окисленность черней целесообразно ориентироваться на минимальные значения кислородных коэффициентов, поскольку они, по-видимому, ближе к тем их значениям, которые были до вскрытия руд горными выработками. Минимальное значение кислородного коэффициента (2,07) установлено в глине. Близкое к нему значение (2,14) установлено также в сильноглинистом песке.

В песках, иногда с гравием и галькой, черни во всех случаях оказались более окисленными по сравнению с менее проницаемыми породами. Минимальное значение кислородного коэффициента черни (2,4) обнаружено в разнорзернистом песке, при вариациях в пределах одного об-

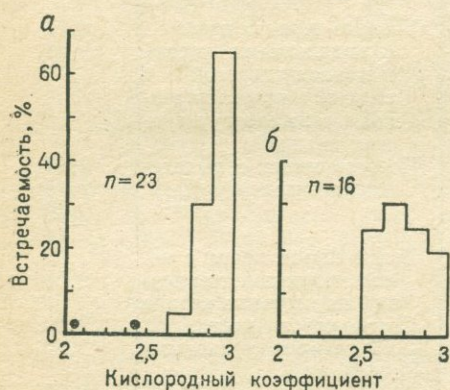


Рис. 14. Гистограммы распределения величин кислородных коэффициентов урановых черней в залежах верхней и средней части песчано-гравелитового рудоносного горизонта (а) и в рудной линзе вблизи подошвы этого рудоносного горизонта (б). Залитые кружки — величины кислородных коэффициентов окислов урана в глинистых разновидностях руд

разца от 2,4 до 2,7. В отсортированных песках кислородный коэффициент обычно больше 2,6.

Хотя черни с минимальными кислородными коэффициентами встречены в плохо проницаемых рудах, последние могут содержать и сильно окисленные черни с кислородными коэффициентами 2,92—2,96. Сильно окисленные черни обнаружены в глинах и алевролитах и без гидроокислов железа, что указывает на возможность окисления урана раньше макроскопического проявления окисления минералов закисного железа.

При сопоставлении вариаций кислородных коэффициентов по отдельным карьерам и рудникам обнаруживается та же зависимость степени окисленности черней от продолжительности их контакта с воздухом. Наиболее окисленные черни наблюдаются в горных выработках дольше других находившихся под влиянием искусственного водопонижения и аэрации. Более того, в пределах отдельных рудников залежи, приуроченные к верхней и средней частям рудоносного горизонта, оказываются более окисленными, чем залежи, отжатые к его подошве и менее осушенные при дренажных работах (рис. 14).

Все вместе взятое приводит к выводу, что определения кислородных коэффициентов черней в образцах, находившихся дли-

тельное время на воздухе, не соответствуют значениям, которые они имели при своем образовании и при сохранении в недрах. Поэтому для получения неискаженной картины определения кислородных коэффициентов урановых черней следует проводить в герметично отобранных образцах, не подвергавшихся окислению воздухом. Материал для анализа следует отбирать из скважин сразу после подъема керна и герметизировать его.

Удобным способом герметизации и предохранения образцов от окисления является отбор в стеклянные стаканчики с пробками, воздух из которых удаляется путем промывки углекислым газом сразу при помещении в них образцов. Углекислый газ в полевых условиях можно получать в аппарате Киппа или в устройстве, представляющем собой две полиэтиленовые узкогорлые банки, соединенные резиновым шлангом с зажимом. В этом устройстве одну из банок заполняют дробленым мрамором, а другую — соляной кислотой. Небольшое количество кислоты выжимают через шланг в банку с мрамором. Углекислый газ, выделяющийся при разложении мрамора, через второй отвод из тонкой полиэтиленовой трубки поступает в небольшой барботер с раствором медного купороса, а затем в стаканчик с образцом. Это транспортабельное приспособление оказалось удобным для использования в полевых условиях.

Насколько эффективен способ консервации образцов в атмосфере CO_2 , можно видеть из сопоставления результатов анализов, приведенных в табл. 18. Из данных этой таблицы следует, что черни с пониженными кислородными коэффициентами при высушивании на воздухе окисляются. Характерно при этом, что степень окисления при высушивании увеличивается по мере уменьшения проницаемости образца; сильнее всего окисляются заглиненные и карбонатизированные разности, дольше других сохраняющие влажность. Образцы из карьеров и образцы керна, полежавшего на воздухе, обнаруживают меньшую зависимость от способа хранения перед анализом. Очевидно, уже будучи в контакте с воздухом, эти образцы потеряли способность к дальнейшему быстрому окислению.

Таким образом, для получения сведений о неискаженных величинах кислородных коэффициентов урановых окислов следует выполнять следующие условия.

1. Отбирать образцы в участках с ненарушенными природными условиями (кern скважин на разведочных участках, блоки пород, изолированные от контакта с воздухом и т. п.).

2. При отборе образцов их необходимо предохранять от дальнейшего окисления кислородом воздуха. Удовлетворительную консервацию обеспечивает хранение в атмосфере углекислого газа.

3. При химическом определении валентного состояния урана для анализа использовать малые навески с минимальным количеством примесей, способных изменить отношение $\text{U}^{\text{IV}}:\text{U}^{\text{VI}}$ при разложении образца. Использование арсеназо-III в качестве

Сопоставление результатов определений кислородных коэффициентов урановых черней в образцах руд, хранившихся в атмосфере CO_2 и в высушенных на воздухе

Рудоносная порода	Условия отбора образцов	Номер образца	Кислородный коэффициент	
			в образце, хранившемся в атмосфере CO_2	в образце, высушенном на воздухе
Песок	Керн скважин, через 1,5—2 ч после подъема	73	2,31	2,35
		74	2,24	2,84
		75	2,34	2,56
		76	2,18	2,64
		77	2,38	2,45
		79	2,21	2,49
		80	2,16	2,70
		81	2,27	2,72
		82	2,34	2,60
		89	2,25	2,72
		92	2,15	2,56
	95	2,22	2,52	
Песчаник карбонатный	Керн скважины, через 12 ч после подъема	50	2,38	2,60
Песок	Уступ карьера	6	2,40	2,46
		7	2,34	2,52
Песчаник карбонатный	То же	8	2,47	3,0
Песок из прослоев и линз в глине	Карьер	53	2,83	2,80
		54	2,61	2,68
		60	2,90	2,83
		63	2,57	2,57

чувствительного и достаточно специфического реагента на U^{IV} дает возможность определять не только содержание урана по методу В. Ф. Лукьянова и др. (1960), но и величины кислородных коэффициентов урановых окислов вышеописанным способом.

**КИСЛОРОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАНОВЫХ ЧЕРНЕЙ
В ЭКЗОГЕННЫХ РУДАХ И ИНТЕРВАЛ E_h
НАЧАЛА ОСАЖДЕНИЯ УРАНА ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД**

Вышеуказанные методические трудности, связанные с необходимостью получения для анализа очень свежих рудных проб из участков с ненарушенными природными условиями, ограничивают возможность получения большого фактического материала. Тем не менее соблюдение этого условия является совершенно необходимым. По данным сравнения анализов проб, отобранных герметично (в стаканчики с последующим удалением воздуха путем

промывки углекислым газом) и негерметично, самые низкие кислородные коэффициенты установлены в образцах с минимальной продолжительностью контакта черней с воздухом на разведочных площадях, т. е. на участках с ненарушенными природными условиями.

Об этом свидетельствуют данные анализов материала, отобранных из одного рудоносного горизонта, но на разных участках месторождения, примеры которых приведены в табл. 19. В керне, находившемся на воздухе не более 1 ч, кислородные коэффициенты черней находятся в пределах 2,06—2,29, а при двухчасовой выдержке образцов на воздухе они повышены до 2,2—2,37, что указывает на быстрое окисление черней кислородом воздуха. В осушенной части месторождения в скважине вблизи борта карьера черни имеют кислородный коэффициент около 2,5 и в этом случае они уже не отличаются от черней, отобранных в карьере, хотя при отработке руды они еще более окисляются (до 2,9 и выше).

На основе анализов образцов, отобранных из участков с минимальными нарушениями природных условий можно, прийти к выводу, что в тех случаях, когда не происходит их последую-

Таблица 19

Величины кислородных коэффициентов окислов урана в рудном песке одного рудоносного горизонта на разных участках месторождения

Степень сохранности природных условий	Место и условия отбора образцов	Номер образца	U в руде, %	Кислородный коэффициент
Неосушенная часть месторождения	Керн разведочных скважин, через 1 ч после его подъема	79283	2,3	2,29
		79284	6,0	2,06
	Керн разведочных скважин, через 2 ч после его подъема	79281	3,14	2,37
		79282	1,6	2,22
Осушенная часть месторождения	Керн скважины, вблизи борта карьера, через 0,5 ч после его подъема	470	0,8	2,55
		6	4,8	2,4
	Стенка уступа карьера, подготовленного к отработке руды	7	5,8	2,34
		11	6,9	2,39
		10	13,2	2,29
		9	4,6	2,32
		8	2,1	2,47
		53	1,63	2,83
	Уступ карьера, во время отработки руды	54	1,73	2,61
		55	1,94	2,82
58		2,0	2,75	
61		2,0	2,9	

щего окисления, урановые черны характеризуются кислородными коэффициентами, близкими к 2, и не превышают 2,3.

Результаты определений кислородных коэффициентов черней в рудах экзогенных эпигенетических месторождений согласуются с заключением М. Ф. Каширцевой (1963) об отсутствии химических отличий в составе настуронов и черней, выделенных по морфологическим признакам. Однако вывод М. Ф. Каширцевой (1970) о незакономерных изменениях кислородных коэффициентов черней в рудном ролле от 2,1 до 3,0 и об общем преобладании шестивалентного урана в чернях рассматриваемых месторождений основан на анализе негерметично отобранных образцов, хранившихся на воздухе. Анализы образцов, герметично отобранных на участках с минимальными нарушениями природных условий, позволяют сделать вывод, что состав окислов урана, образующихся при его осаждении из пластовых вод, характеризуется резким преобладанием четырехвалентного урана. С учетом полученных данных состав окислов урана, осаждающихся из пластовых вод, можно представить в виде ряда $UO_2-UO_{2,25}(3UO_2 \cdot UO_3 = U_4U_9)$. Случаи обнаружения черней с более высокой степенью окисленности урана следует рассматривать, по-видимому, как результат их последующего окисления в естественных условиях, особенно при вскрытии руд горными выработками.

В общем виде вывод об определяющем влиянии окислительно-восстановительных условий на миграцию урана в подземных водах был сделан в начальный период интенсивного изучения гидрогеохимии урана. Так, на II Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии в докладе А. И. Германова и др. («Некоторые...», 1959) отмечалось, что в направлении от областей инфильтрации и создания напора в водоносных горизонтах к основным очагам разгрузки пластовых вод высокий положительный окислительно-восстановительный потенциал (от +150 до +500 мВ), характерный для кислородных вод, в углекисло-сероводородных водах снижается до низких отрицательных значений (от -100 до -200 мВ). Одновременно также резко уменьшаются содержания урана в водах: от концентраций $10^{-4}-10^{-2}$ г/л в окислительной обстановке в рудоносных породах и $10^{-6}-10^{-5}$ г/л в безрудных породах до $10^{-7}-10^{-8}$ г/л. Это послужило основанием для утверждения, что в современных условиях на участках резкой смены окислительно-восстановительных условий происходит переотложение урана, а также дополнительное осаждение его из вод с фоновыми содержаниями этого элемента. Графическое выражение этой гидрогеохимической зональности в районе урановых месторождений в нефтеносных карбонатных породах показано на рис. 15.

Вывод об осаждении урана из подземных вод при понижении их окислительно-восстановительного потенциала получил в дальнейшем полное подтверждение при изучении изменений химического состава и физико-химических параметров пластовых вод по

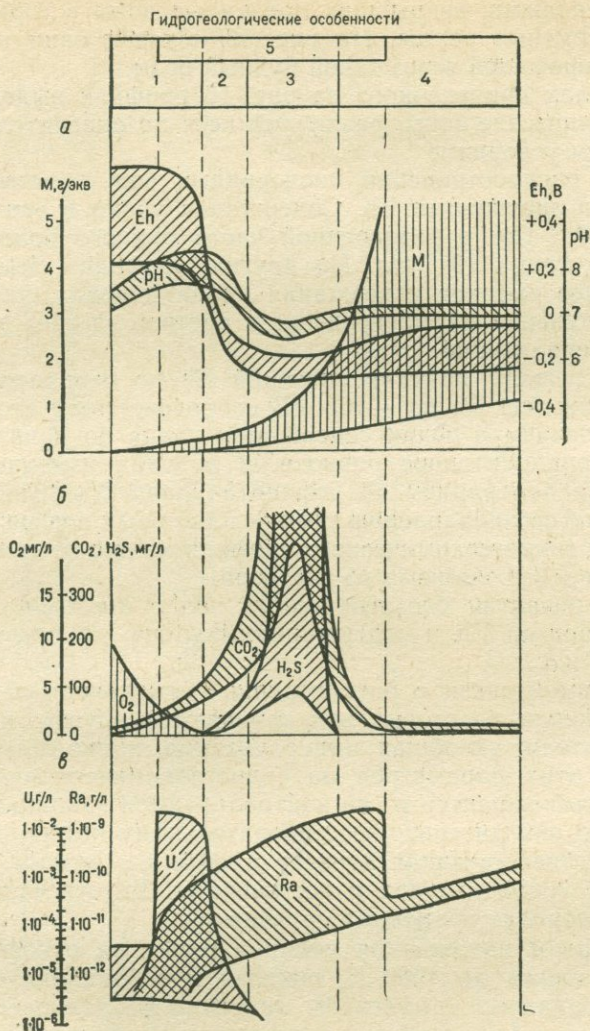


Рис. 15. Обобщенный гидрогеохимический профиль в районе урановых месторождений в нефтеносных карбонатных породах.

a — гидрогеохимическая среда; *б* — характерные газы; *в* — радиоактивные элементы. Гидрогеологические особенности: 1 — участки вблизи области инфильтрации; 2 — участки вблизи водонефтяных контактов со стороны области инфильтрации; 3 — зоны водонефтяных контактов; 4 — участки за внутренним контуром разрушающихся нефтяных залежей и близ сохранных залежей нефти; 5 — рудоносные породы

направлению их движения на специально для этого пробуренных профилях скважин, вскрывших подземные воды в горизонтах, содержащих рудные роллы. На рис. 16 показан один из детально изученных профилей через такой рудный ролл.

В пределах приведенного на рис. 16 профиля выделяются три гидрогеохимические зоны, различающиеся по окислительно-восстановительным условиям.

1. Зона распространения кислородных вод с высокими положительными значениями Eh. Содержания урана в этих водах составляют 10^{-5} г/л, в раздвоенной части рудного ролла они возрастают до конца 10^{-5} г/л. По другим профилям были установлены и более высокие содержания урана в водах, указывающие на дополнительное его поступление в раствор за счет растворения рудной минерализации.

2. Зона резкого падения значений Eh до отрицательных значений. Понижение Eh до -195 мВ сопровождается столь же резким уменьшением в водах содержания урана до начала 10^{-6} г/л. При этом радиоактивное равновесие в водах изменяется от избытка урана над радием до дефицита урана. Уменьшение содержания урана по направлению потока пластовых вод на определенном отрезке гидрогеохимического профиля можно объяснить только осаждением этого элемента из раствора.

3. Зона развития бескислородных вод с низкими отрицательными значениями Eh и содержаниями урана, не превышающими начала 10^{-6} г/л.

Без видимой связи с рассмотренной зональностью по направлению движения пластовых вод изменяются другие гидрохимические показатели: их общая минерализация, ионно-солевой состав. Изменения этих параметров по гидрогеохимическому профилю носят плавный характер и не контролируются границами зон, выделенных по окислительно-восстановительному потенциалу.

Зона, соответствующая отрезку профиля с резким снижением содержания урана в водах и понижением Eh, отвечает присутствующему в породах урановому оруденению.

Расчет форм нахождения урана в водах на основе констант, использовавшихся до 1960 г., показал преобладание его в виде уранил-карбонатных комплексов. Значения Eh равновесия растворенного урана с UO_2 в общем соответствуют наблюдающейся гидрогеохимической зональности: в зоне пластового окисления воды не насыщены, в руде — насыщены, а на выклинивании рудных тел и сразу за рудными телами наблюдается пересыщение ураном против равновесия с UO_2 , несмотря на резкое уменьшение содержания урана в водах. Пересчет на основе уточненных констант химических равновесий (табл. 20) и величин кислородных коэффициентов образующихся урановых окислов принципиально не изменил наблюдавшейся картины. Полученные в результате этого пересчета процентные соотношения дикарбонато- и трикарбонатуранила и величины Eh равновесия с UO_2 , по-видимому, ближе

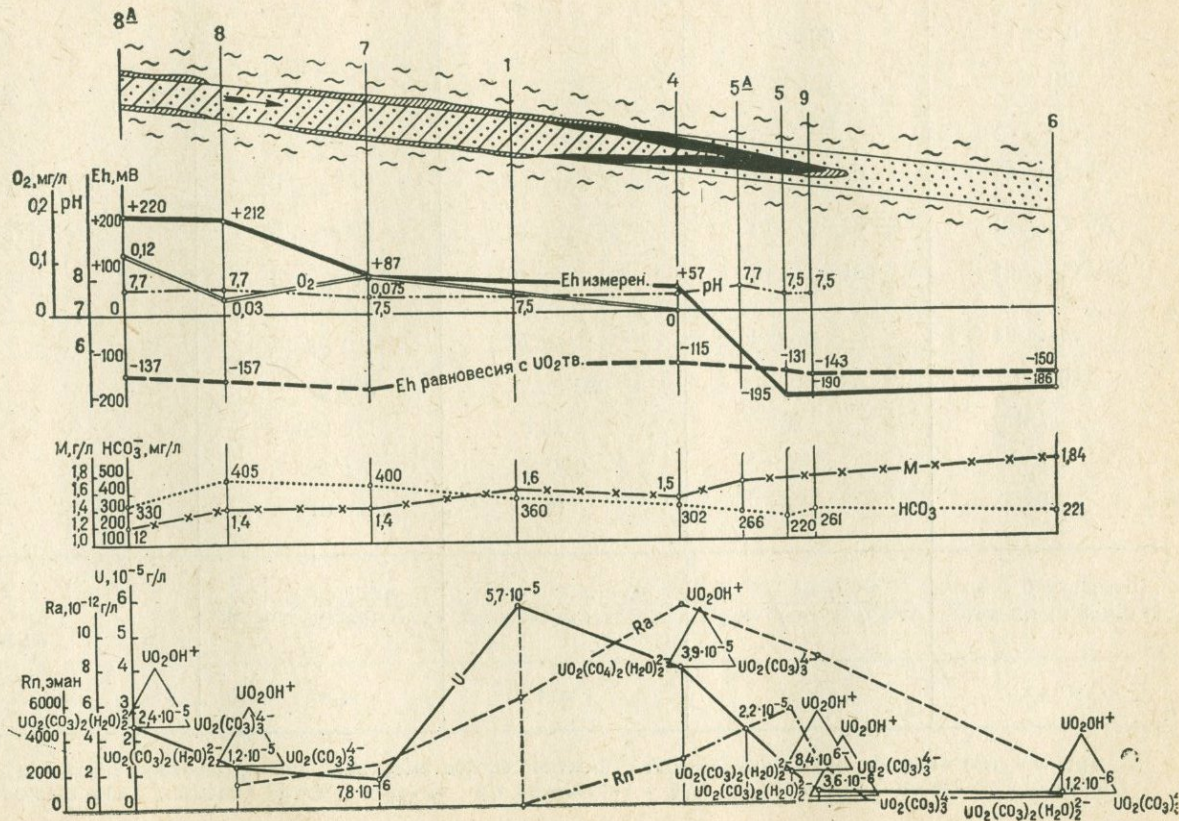


Рис. 16. Гидрогеохимический разрез через рудный ролл (по А. Н. Глазову и К. В. Керносой с дополнениями А. К. Лисцина)

Результаты пересчета форм миграции урана и величин Eh равновесия с UO_2 , $UO_{2,25}$ и $UO_{2,67}$ на основе уточненных констант химических равновесий для подземных вод из скважин гидрогеохимического профиля (см. рис. 16)

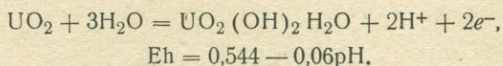
Параметры	Скв. 8а	Скв. 4	Скв. 5	Скв. 6
	$M_{1,2}^{0,036} \frac{SO_4 38 Cl 32 HCO_3 30}{Na 77 Mg 15}$	$M_{1,5}^{0,047} \frac{SO_4 42 Cl 32 HCO_3 21}{Na 75 Ca 13}$	$M_{1,5}^{0,047} \frac{Cl 42 SO_4 42 HCO_3 15}{Na 70 Mg 27}$	$M_{1,8}^{0,056} \frac{Cl 44 SO_4 43 HCO_3 13}{Na 70 Mg 19 Ca 11}$
$t, ^\circ C$	19	20	20	20
pH	7,7	7,5	7,5	7,5
Eh, мВ	+220	+57	-195	-187
Ионная сила, μ	0,023	0,030	0,014	0,038
$a_{CO_3^{2-}}, M$	$10^{-4,9}$	$10^{-5,12}$	$10^{-5,18}$	$10^{-5,26}$
U в воде, $\sum U$	$10^{-7,0} = 100$	$10^{-6,78} = 100$	$10^{-7,46} = 100$	$10^{-8,20} = 100$
$M=0/0$ $UO_2(CO_3)_2^{2-}$	$10^{-7,34} = 45$	$10^{-7,08} = 50$	$10^{-7,61} = 70$	$10^{-8,47} = 55$
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$10^{-7,26} = 55$	$10^{-7,08} = 50$	$10^{-7,95} = 30$	$10^{-8,54} = 45$
Eh _{равн.} с UO_2 , мВ	-103	-83	-93	-117
Eh _{равн.} с $UO_{2,25}$, мВ			-125	-157
Eh _{равн.} с $UO_{2,67}$, мВ			-400	-470

отвечают действительности, но они также оставляют возможность для нескольких вариантов объяснения не строгого соответствия расчетных данных и полевых измерений. Во всяком случае установленное пересыщение вод ураном против равновесия с UO_2 на фоне резкого уменьшения содержания урана по потоку пластовых вод служит доказательством того, что на выклинивании зон пластового окисления в результате окислительно-восстановительных реакций должно происходить осаждение урана.

Аналогичный характер изменения окислительно-восстановительных условий в пластовых водах устанавливается во всех артезианских бассейнах этого региона. По потоку пластовых вод Eh изменяется от +150—+450 мВ в водах зон пластовой лимонитизации до -150 ÷ -200 мВ сразу за их выклиниванием. Указанные изменения Eh сопровождаются повсеместным уменьшением содержания урана от 10^{-5} —начала 10^{-4} г/л до начала 10^{-6} г/л и меньше. Определяющее влияние изменения окислительно-восстановительных условий на миграцию урана в пластовых водах в пределах данного региона имеет повсеместный характер.

С помощью термодинамического анализа А. А. Дроздовская и Ю. П. Мельник (1966) доказали, что поля устойчивости окислов урана в гипергенных условиях закономерно уменьшаются с увеличением кислородного коэффициента (рис. 17). Чем больше окислены настуран или чернь, тем более они растворимы и тем менее устойчивы в зоне гипергенеза. Следовательно, осаждение урана при его восстановлении термодинамически наиболее выгодно, когда осаждающимся продуктом является UO_2 , т. е. соединение, не содержащее шестивалентного урана.

Естественно, что верхнюю окислительно-восстановительную границу определяет равновесие между двуокисью и гидратом трехокси:



Но поскольку пластовые воды обычно ненасыщены по отношению к $UO_2(OH)_2$, равновесие осадка UO_2 с растворенным ураном

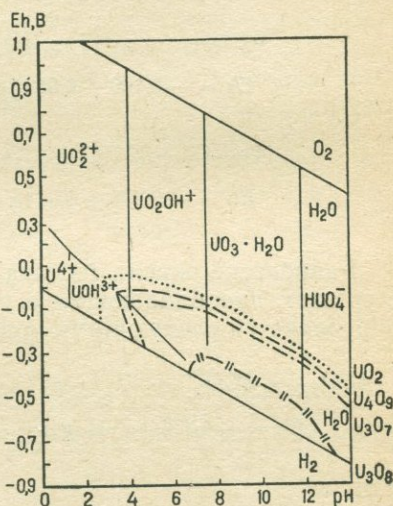
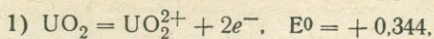


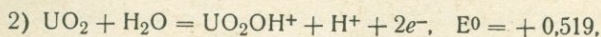
Рис. 17. Зависимость устойчивости соединений урана в воде от pH и Eh (общая ионная активность урана 10^{-6} М, $t=25^\circ\text{C}$, $P=1,013$ бар).

По А. А. Дроздовской и Ю. П. Мельнику (1966)

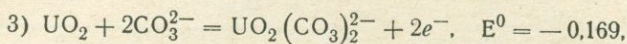
определяется следующими полуреакциями и уравнениями:



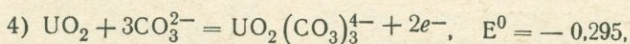
$$Eh = 0,344 + 0,03 \lg a_{\text{UO}_2^{2+}};$$



$$Eh = 0,519 + 0,03 \lg a_{\text{UO}_2\text{OH}^+} - 0,03\text{pH};$$

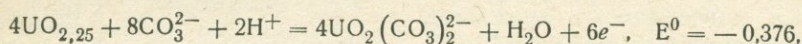


$$Eh = -0,169 + 0,03 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,06 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}};$$



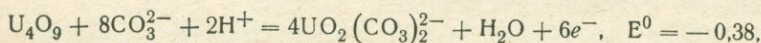
$$Eh = -0,295 + 0,03 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} - 0,09 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Равновесие окисла состава $\text{UO}_{2,25}$ в близейтральных растворах с ураном, преобладающим в виде уранилкарбонатных комплексов, определяется следующими уравнениями:



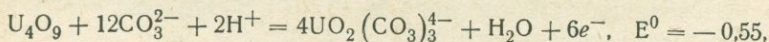
$$Eh = -0,376 + 0,04 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,08 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} + 0,02\text{pH}$$

или



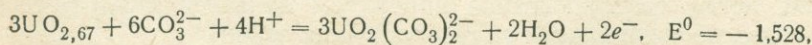
$$Eh = -0,38 + 0,04 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,08 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} + 0,02\text{pH}.$$

Соответственно для полуреакции



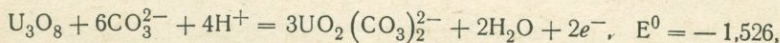
$$Eh = -0,55 + 0,04 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} - 0,12 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} + 0,02\text{pH}.$$

Для сравнения приведем уравнения равновесия растворенного урана с $\text{UO}_{2,67} \approx \text{U}_3\text{O}_8$:



$$Eh = -1,528 + 0,09 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,18 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} + 0,12\text{pH}$$

или



$$Eh = -1,526 + 0,09 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,18 \lg a_{\text{CO}_3^{2-}} + 0,12\text{pH}.$$

Аналогичным путем могут быть определены окислительно-восстановительные равновесия всех форм миграции урана с соответствующими твердыми фазами.

При анализе условий осаждения урана из пластовых вод важно то, что увеличение степени окисленности осаждающегося окисла урана сопровождается резким понижением стандартного потенциала E^0 . Но из приведенных выше уравнений следует, что связь потенциала равновесия с активностями растворенных веществ различна и поэтому мы не можем судить о степени влияния состава осаждающейся твердой фазы на условия осаждения урана из подземных вод лишь на основе изменения величин стандартных потенциалов. Ориентировочную оценку степени такого влияния можно сделать, задавшись активностями растворенных веществ, близкими к тем, которые обычно наблюдаются в пластовых водах.

Например, примем: $pH=7, a_{CO_3^{2-}}=10^{-5}M$ ($a_{HCO_3^-}=10^{-1,73}M \approx 1 \text{ г/л}$),

$$a_{UO_2(CO_3)_2} = 10^{-7}M = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ гл}$$

В этом случае:

$$Eh \text{ равновесия с } UO_2 = -1,169 + 0,03 \lg 10^{-7} - 0,06 \lg 10^{-5} = -0,08,$$

$$Eh \text{ равновесия с } UO_{2,25} = -0,38 + 0,04 \lg 10^{-7} - 0,08 \lg 10^{-5} + 0,02 \cdot 7 = -0,12,$$

$$Eh \text{ равновесия с } UO_{2,67} = -1,53 + 0,09 \lg 10^{-7} - 0,18 \lg 10^{-5} + 0,12 \cdot 7 = -0,42.$$

Следовательно, начало осаждения $UO_{2,25}$ требует понижения Eh против равновесия с UO_2 на 40 мВ, а начало осаждения $UO_{2,67}$ — на 340 мВ. Условия осаждения $UO_{2,67}$ в данном случае находятся на нижней границе термодинамической устойчивости воды и мало вероятно, чтобы такие условия могли быть в водоносных горизонтах экзогенных месторождений.

В конкретных условиях вышеприведенного гидрохимического профиля (см. рис. 16, табл. 20) в руде и сразу за рудой по потоку пластовых вод возможно осаждение урана в виде UO_2 и $UO_{2,25}$, а для осаждения $UO_{2,67}$ потенциал недостаточно низок. Это также согласуется с выводом о преобладании четырехвалентного урана в окислах, осаждающихся в пределах восстановительного геохимического барьера.

Таким образом, преобладание рентгеноаморфных урановых черней в рудах рассматриваемых месторождений в общем согласуется с их формированием в приповерхностной оболочке земной коры, являющейся главной областью существования минеральных коллоидов (Чухров, 1955). На этом общем фоне геохимические условия пластовых водоносных горизонтов обуславливают осаждение из раствора термодинамически наиболее устойчивых коллоидных окислов урана с низкими кислородными коэффициентами.

2. ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА НА ВЕЛИЧИНУ ЕН НАЧАЛА ОСАЖДЕНИЯ УРАНА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Согласно приведенным выше уравнениям величина E_h равновесия растворенного урана с осадком твердой фазы пропорциональна $0,03-0,01$ логарифма концентрации каждой формы нахождения урана в растворе. Отсюда следует, что в условиях равновесия с $UO_2-UO_{2,25}$ изменение концентрации растворенного урана в 10 раз может изменить E_h равновесия на $30-40$ мВ.

Максимальные содержания урана в подземных водах согласно данным, приведенным в гл. I, не превышают $2-3 \cdot 10^{-4}$ г/л, или $1 \cdot 10^{-6}$ М. Можно принять, что минимальные (остаточные) концентрации урана отвечают естественному рассеянию урана в гидросфере (содержанию в океане), т. е. без большой ошибки можно считать их равными $2-3 \cdot 10^{-6}$ г/л или $1 \cdot 10^{-8}$ М. Уменьшение содержания урана от 10^{-6} до 10^{-8} М, т. е. на величину в два математических порядка, требует понижения E_h на $60-80$ мВ для начала его осаждения. При прочих равных условиях из раствора с содержанием $UO_2(CO_3)_2^{2-} = 10^{-7}$ М ($2,4 \cdot 10^{-5}$ г/л) осаждение

$UO_{2,25}$ требует большего понижения E_h против равновесия с UO_2 на 40 мВ. Аналогичным способом легко показать, что при изменении содержания урана в растворе от 10^{-6} до 10^{-8} М, осаждение $UO_{2,25}$ возможно при перенапряжении против равновесия с UO_2 соответственно на 30 и 50 мВ. Следовательно, различие в условиях осаждения UO_2 или $UO_{2,25}$ увеличивается с уменьшением содержания урана в растворе. Поэтому вполне естественно ожидать приближение к составу UO_2 в осадке при его образовании из сильно разбавленных растворов и большую вероятность появления окислов, содержащих шестивалентный уран, при наличии высококонцентрированных ураноносных растворов, например при переотложении урана в процессе окисления рудных тел.

Из окислительно-восстановительных уравнений следует, что переход от катионной формы нахождения урана в растворе к анионной сопровождается изменением стандартного потенциала E^0 от $+0,344$ В (в кислых водах с преобладанием урана в виде UO_2^{2+}) до $-0,295$ — $-0,55$ В (в слабощелочных карбонатных водах с преобладанием урана в виде $UO_2(CO_3)_3^{4-}$), т. е. более чем на $600-850$ мВ. Другими словами, изменение формы миграции урана влияет на величину E_h начала его осаждения при восстановлении в 10 раз сильнее, чем изменение концентрации урана в растворе.

При нейтрализации кислого раствора уранил-ион гидролизуется и превращается в гидратированные комплексные ионы, в разбавленных растворах преимущественно в UO_2OH^+ . Равновесие между UO_2^{2+} и UO_2OH^+ определяется константой нестойкости гидроксидного комплекса. Выше отмечено, что равенство концентраций

обеих форм миграции достигается при рН 5,16. При величинах $pH < 5,16$ преобладает UO_2^{2+} , при $pH > 5,16$ — преобладает UO_2OH^+ . Из кислых вод с ураном, преобладающим в виде UO_2^{2+} , и активностями в пределах 10^{-6} — 10^{-8} М согласно уравнению $Eh = 0,344 - 0,03 \lg a_{UO_2^{2+}}$ он может осаждаться при Eh от +164 до +104 мВ.

Естественно, что приведенные пределы Eh начала осаждения UO_2 справедливы для величин рН не менее тех, при которых происходит диссоциация этого соединения. Из величины произведения растворимости $UO_2 = 10^{-52}$ (см. табл. 8) рН гидролиза U^{4+} в интервале равновесных концентраций от 10^{-6} до 10^{-8} М составляет 2,4—2,9. Поэтому вышеуказанный интервал Eh начала осаждения урана справедлив для величин рН раствора в пределах примерно от 2,4—2,9 до 5,2. Необходимо привести еще одно пояснение, уточняющее интервал Eh начала осаждения урана из кислых вод. Помимо того что сильная кислотность природных сред в районах рассматриваемых месторождений не установлена, там, где такая кислотность может быть (чаще всего в зонах окисления руд богатых сульфидами), она обусловлена появлением серной кислоты, которая, как известно, способна участвовать в образовании сульфатных комплексов уранила. Поэтому, определяя величину Eh начала осаждения урана при его восстановлении в кислых водах, необходимо предварительно установить количество несвязанного уранил-иона в общей сумме растворенного урана, значительная часть которого в этом случае, очевидно, входит в сульфатные комплексы в соответствии с константами нестойкостей, приведенными в табл. 7.

В водах с величинами рН, превышающими 5,2, равновесие UO_2OH^+ с UO_2 определяется по уравнению: $Eh = 0,52 + 0,03 \lg a_{UO_2OH^+} - 0,03 pH$. Из этого уравнения видно, что на величину Eh осаждения влияет также рН среды, причем это влияние эквивалентно и прямо противоположно влиянию изменения концентрации урана в растворе. Изменение активности водородных ионов в 10 раз (изменение рН на единицу) эквивалентно обратному 10-кратному изменению концентрации урана в растворе.

Наличие в растворе карбонатов оказывает на величину Eh начала осаждения UO_2 влияние, также обратное влиянию его концентрации и содействует сохранению этого элемента в растворе:

$$Eh = -0,169 + 0,03 \lg a_{UO_2} (CO_3)_2^{2-} - 0,06 \lg a_{CO_3^{2-}}$$

$$Eh = -0,295 + 0,03 \lg a_{UO_2} (CO_3)_3^{4-} - 0,09 \lg a_{CO_3^{2-}}$$

Водородные ионы не входят непосредственно в уравнения окислительно-восстановительных равновесий уранил-карбонатных комплексов с осадком UO_2 . Однако концентрация ионов CO_3^{2-}

связана с кислотностью среды, а следовательно, Eh в этих системах зависит от pH среды. В нейтральных и слабощелочных водах угольная кислота преобладает в виде HCO_3^- , и именно в этой форме выражается титрирная щелочность подземных вод, зависящая в большинстве случаев от наличия растворенных карбонатов. Из второй константы диссоциации угольной кислоты следует, что

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot 10^{-10,26}}{a_{\text{H}^+}}$$

Подставив это выражение в уравнения равновесия уранил-карбонатных комплексов с осадком UO_2 , имеем:

$$\text{Eh} = 0,45 + 0,03 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,06 \lg a_{\text{HCO}_3^-} - 0,06\text{pH},$$

$$\text{Eh} = 0,63 + 0,03 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} - 0,09 \lg a_{\text{HCO}_3^-} - 0,09\text{pH}.$$

Аналогичным образом, выразив активность карбонат-иона через равновесную активность бикарбоната, для равновесия с осадком $\text{UO}_{2,25}$, имеем:

$$\text{Eh} = 0,44 + 0,04 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} - 0,08 \lg a_{\text{HCO}_3^-} + 0,1\text{pH},$$

$$\text{Eh} = 0,68 + 0,04 \lg a_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} - 0,12 \lg a_{\text{HCO}_3^-} + 0,14\text{pH}.$$

Следовательно, при осаждении урана в виде $\text{UO}_{2,25}$ увеличение карбонатности раствора понижает Eh равновесия в большей степени, чем при осаждении в виде UO_2 . Изменение кислотности раствора влияет на Eh равновесия с осадком окислов примерно в той же степени, что изменение активности бикарбоната. Но если в условиях осаждения UO_2 это влияние строго эквивалентно, то в условиях осаждения $\text{UO}_{2,25}$ влияние изменения кислотно-щелочного равновесия несколько сильнее влияния изменения активности бикарбоната.

Подземные воды представляют собой растворы сложного состава, pH которых зависит от количественного соотношения многих кислот, оснований и их солей. В общем виде pH раствора сложного состава можно определить путем совместного решения уравнений констант диссоциации воды, всех кислот, оснований и констант гидролиза их солей, присутствующих в воде в количествах, установленных химическим анализом. Однако точное решение системы этих уравнений при современном состоянии химического анализа воды и с имеющимися сведениями о константах гидролиза солей практически невозможно. Правда, в условиях химического равновесия все присутствующие в растворе соли и основания становятся «равноправными», и величину pH в таком случае можно оценить по состоянию интересующего нас карбонатного равновесия.

По данным А. А. Резникова и др. (1963), рН воды определяется состоянием карбонатного равновесия при содержании двуокиси углерода более 10 мг/л, окисляемости воды не более 5 мг/л O_2 и общей минерализации, не превышающей 25 мг-экв анионов. Это примерно соответствует общей минерализации воды, равной 1,4—1,7 г/л (чаще 1,6—1,7 г/л).

Наличие в водах урансодержащих органических соединений влияет на величину Eh начала осаждения окислов урана подобно влиянию понижения его суммарной концентрации в растворе. В случае если 90% растворенного урана связано органическим веществом, это выразится в понижении Eh равновесия с $UO_2-UO_{2,25}$ на 30—40 мВ по сравнению с водами без уранилорганических соединений. Следовательно, миграция части урана в виде уранилорганических соединений принципиально не изменяет условия его осаждения при восстановлении.

Все рассмотренные факторы в подземных водах действуют в сложной взаимосвязи. Поэтому для расчетного определения общего интервала условий осаждения урана из подземных вод наиболее удобным представляется эмпирический набор вод различного химического состава из районов урановых месторождений.

3. ОБЩИЙ ИНТЕРВАЛ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД

Результаты расчетных определений величины Eh равновесия растворенного урана с UO_2 и $UO_{2,25}$, выполненных вышеописанным

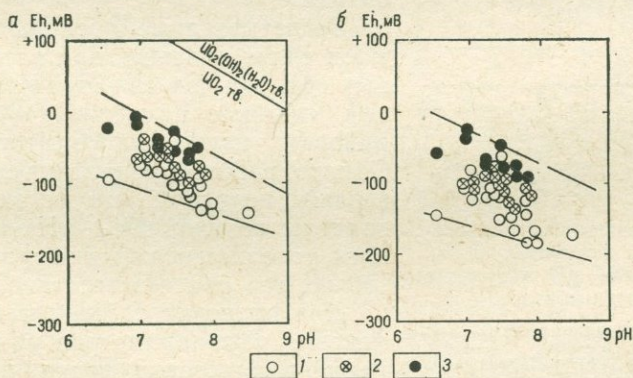


Рис. 18. Равновесие пластовых вод с UO_2 (а) и $UO_{2,25}$ (б).

Содержание урана в пластовых водах (в г/л): 1 — 10^{-6} , 2 — 10^{-5} , 3 — 10^{-4}

методом для 40 проб пластовых вод разного химического состава, приведены на рис. 18. Величины Eh равновесия вычислялись после

количественного определения форм нахождения урана в каждой пробе пластовой воды.

На рис. 18 видно, что величины Eh—рН равновесия растворенного урана с UO_2 и $UO_{2,25}$ расположены в пределах полос с наклоном, указывающим на общее понижение Eh с возрастанием рН. Несколько большая ширина этих полос в близонейтральных водах объясняется большим разнообразием их химического состава по сравнению со слабощелочными водами.

При содержаниях урана в водах, изменяющихся от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ г/л, полоса осаждения UO_2 находится в пределах Eh примерно от +20 до -100 мВ при рН 6,5 и от -90 до -170 мВ при рН 8,5. Аналогичная полоса осаждения $UO_{2,25}$ находится в пределах Eh от 0 до -150 мВ при рН 6,5 и от -100 до -200 мВ при рН 8,5. Эмпирический набор расчетных величин для конкретных пластовых вод согласуется с результатами, ожидавшимися при теоретическом анализе. В данном случае верхняя граница полосы осаждения $UO_{2,25}$ опущена относительно верхней границы полосы осаждения UO_2 на 20—30 мВ, а нижняя граница — соответственно на 40—50 мВ.

Вышеуказанные пределы не являются обязательными для всех природных вод, так как они отражают вариации гидрогеохимических условий в районах изученных месторождений. Однако разнообразие этих условий позволяет полагать, что установленные пределы величин Eh — рН близки к общим условиям осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении.

Для проверки степени влияния изменения этих параметров на миграцию урана в пластовых водах и сопоставления расчетных данных с результатами гидрогеохимического опробования на рис. 19 в координатах Eh — рН показаны результаты анализов вод более 150 самоизливающихся и хорошо прокачанных скважин, вскрывших пластовые воды в осадочных породах. При по-

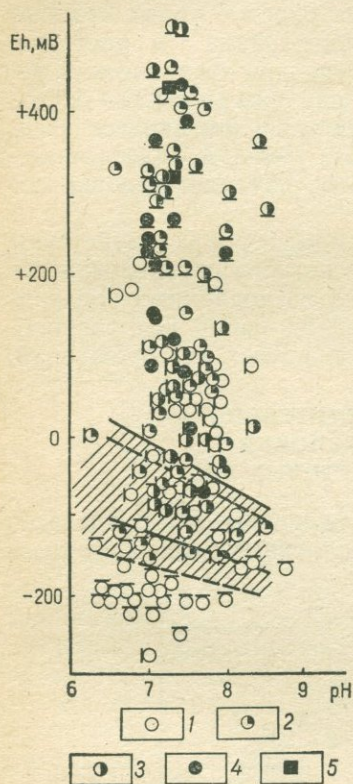


Рис. 19. Зависимость содержания урана в пластовых водах от величин Eh, рН и наличия характерных газов.

Содержания урана в воде (в г/л): 1 — $< 1 \cdot 10^{-6}$, 2 — 10^{-6} , 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-4} , 5 — $> 1 \cdot 10^{-3}$. Характерные газы, растворенные в воде обозначены черточками у условных знаков 1—5: снизу — кислород (O_2 св. $> 0,02$ мг/л), сверху — сероводород ($\Sigma H_2S > 0,5$ мг/л или четкий запах), слева — нет кислорода и сероводорода. Заштриховано — расчетная полоса осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении. Сплошными линиями ограничен интервал осаждения урана в виде UO_2 , пунктирными — $UO_{2,25}$.

вторяющихся величинах $Eh-pH$ на график вынесены данные по водам с максимальными содержаниями урана. Чтобы иметь возможность анализировать материал с точки зрения химического равновесия между водой и породой, при построении графика не учитывались результаты опробования источников и шурфов, а также рудничных вод из карьеров, т. е. из участков с большой интенсивностью водообмена и нарушенными природными условиями. Качественная характеристика окислительно-восстановительных условий в пластовых водах дана по наличию или отсутствию растворенных кислорода или сероводорода.

Из анализа рис. 19 вытекают следующие выводы.

1. Повышенные концентрации урана характерны для вод с положительными значениями Eh . Поскольку в природных условиях устойчивы лишь соединения четырех- и шестивалентного урана, то очевидно, что соединения шестивалентного урана обладают лучшей растворимостью в пластовых водах.

2. Содержания урана в водах, измеряющиеся величинами 10^{-4} г/л и более, встречаются лишь в водах со значениями Eh не ниже -75 мВ. Содержания урана 10^{-5} г/л обнаружены в водах со значениями Eh до -100 мВ, а воды с содержаниями урана 10^{-6} г/л могут иметь Eh до -150 мВ, возможно, и несколько ниже. Уменьшение максимальных содержаний урана в водах с понижением Eh , очевидно, связано с уменьшением в растворе его равновесной концентрации при переходе к условиям, благоприятным для нахождения этого элемента в устойчивом низковалентном состоянии.

3. Кислородные пластовые воды отличаются в целом повышенными содержаниями урана, в то время как воды сероводородные сильно обеднены этим элементом. В водах, не содержащих ни кислорода, ни сероводорода; уран может как присутствовать

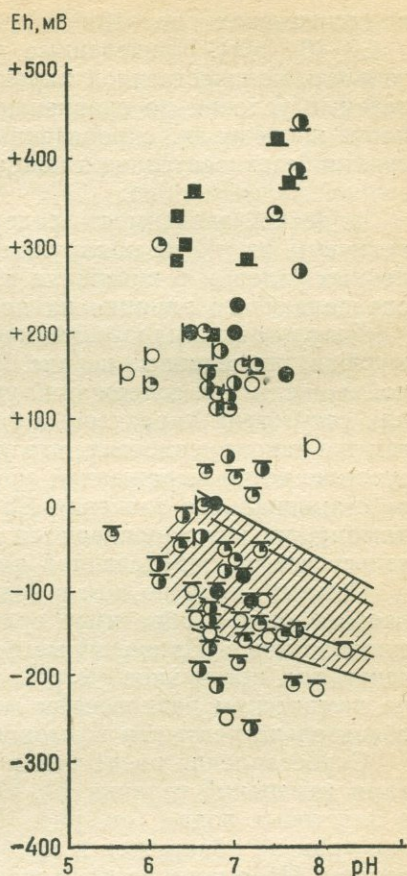


Рис. 20. Зависимость содержаний урана в водах источников и шурфов от величин Eh , pH и наличия характерных газов.

Обозначения см. на рис. 19

в количествах до 10^{-4} г/л, так и полностью отсутствовать ($\ll 1 \cdot 10^{-6}$ г/л). Приведенные результаты указывают на большую точность количественной характеристики окислительно-восстановительных условий по сравнению с качественной, и на неправомерность проведения определенных окислительно-восстановительных границ безотносительно к концентрации в растворе элемента с переменной валентностью.

4. Четкой зависимости содержаний урана в пластовых водах от величины из рН не обнаруживается, т. е. изменение кислотно-щелочных условий в интервале рН от 6,3 и почти до 9 не оказывает определяющего влияния на поведение урана в пластовых водах.

Результаты гидрогеохимического опробования источников и шурфов, приведенные на рис. 20, показывают отсутствие однозначной зависимости содержаний урана от величины Eh, рН и наличия или отсутствия характерных газов, хотя намечается тенденция к тем же закономерностям, что установлены для пластовых вод. Отсутствие четко выраженной зависимости содержаний урана в водах от стационарного значения Eh в данном случае указывает, по-видимому, на неустановившееся химическое равновесие, т. е. свидетельствует об определенной длительности его установления.

Отметим попутно, что в водах источников не всегда устанавливается также и обратимое сульфидное равновесие, что будет обсуждено ниже. Приведенные факты указывают на то, что при изучении вод источников методы анализов с использованием данных по химическим равновесиям можно применять крайне осторожно, обязательно учитывая возможность неустановившегося равновесия.

Сопоставление расчетной полосы осаждения урана с результатами измерений величин Eh, рН и определений содержаний урана в пластовых водах (см. рис. 19) показывает, что ни в одном случае уран не обнаружен в пробах, расположенных ниже расчетной полосы. На основе всего вышеизложенного можно уверенно утверждать, что верхняя граница осаждения UO_2 и нижняя граница осаждения $UO_{2,25}$ определяют интервал окислительно-восстановительных условий, в котором происходит осаждение урана из пластовых вод при его восстановлении.

Вместе с тем на рис. 19 видно, что и выше полосы восстановления урана встречаются безурановые воды. Отсюда следует, что восстановление урана не увлечется единственной причиной его отсутствия в пластовых водах. Однако в поле устойчивого существования шестивалентного урана отсутствие этого элемента отмечено только в части проб, что указывает на локальные причины, ограничивающие здесь его миграцию. А то, что ниже расчетной полосы осаждения урана при его восстановлении он не обнаружен ни в одном случае, указывает на общее, определяющее влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию этого элемента. Безурановые воды с низкими отрицательными значениями Eh могут быть как сероводородными, так и бессероводородными, что служит дополнительным указанием на независимость осаждения

урана при его восстановлении от природы потенциалпонижающего вещества.

Результаты гидрогеохимического опробования вод источников и шурфов не согласуются с расчетными определениями состояний химического равновесия растворенного урана с UO_2 и $UO_{2,25}$ (см. рис. 20). Это также указывает на отсутствие в них химического равновесия.

Таким образом, наиболее общей причиной выведения урана из пластовых вод является понижение их окислительно-восстановительного потенциала. Определяющее влияние окислительно-восстановительных условий указывает на независимость осаждения урана из пластовых вод от природы потенциалпонижающего вещества. Но во всех случаях, очевидно, это должно быть вещество, способное создавать необходимое понижение окислительно-восстановительного потенциала. Начало осаждения урана из пластовых вод зависит от концентрации и форм его нахождения в растворе. Чем более прочные комплексные ионные формы уран образует в растворе и чем менее ураноносны воды, тем более низкие значения Eh необходимы для его осаждения при восстановлении. Природные вариации химического состава и ураноносности пластовых вод и состав осаждающихся из них окислов урана ряда $UO_2-UO_{2,25}$ обуславливают следующий интервал Eh начала осаждения этого элемента при его восстановлении для крайних значений рН: Eh от +20 до -150 мВ при рН 6,5 и Eh от -90 до -200 мВ при рН 8,5.

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД В СОЗДАНИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

В водоносном горизонте можно ожидать три группы восстановителей, с которыми реагируют ураноносные воды. Они могут быть компонентами водовмещающих пород, находиться в спонтанных газах, поступающих навстречу потоку ураноносных вод, и в растворах, поступающих в данный горизонт по каналам его гидравлической связи с другими горизонтами.

Из этих трех групп восстановителей повсеместное значение может иметь первая — компоненты водовмещающих пород. Наличие или отсутствие двух других групп зависит от особенностей конкретной геологической ситуации: наличия разломов или гидравлических (фациальных, эрозийных и др.) окон, по которым могут сообщаться между собой водоносные горизонты с принципиально разной гидрогеохимической средой и т. п. Спонтанно газообразные восстановители по сравнению с растворенными могут иметь большее значение, поскольку в обычных случаях преимущественно ламинарного режима движения подземных вод меньше возможностей для смешения разнородных растворов в пределах одного горизонта по сравнению со смешением разнонаправленных потоков ураноносных вод и спонтанных газов. Участки смешения разнородных растворов более локальны, чем зоны встречи ураноносных растворов и спонтанных газов, и в большей степени тяготеют к дизъюнктивным нарушениям и другим каналам гидравлической связи разнородных водоносных горизонтов.

В большей части работ, касающихся геохимических условий формирования эпигенетических концентраций урана, причиной резкого понижения Eh пластовых вод и осаждения из них урана считается процесс окисления органического вещества, содержащегося в осадочных породах («Некоторые...», 1959, Германов, 1960, «Об эпигенетической...», 1961, Евсеева и Перельман, 1962, «Уран...», 1963, «Экзогенные...», 1965, Воробьев и Грушевой, 1966 и др.).

В работах некоторых исследователей большое значение в понижении Eh пластовых вод, восстановлении и осаждении урана наряду с органическим веществом придается окислению минеральных компонентов породы. Среди них наиболее часто обсуждаются минералы, содержащие закисное железо, главным образом дисуль-

фиды и карбонаты (Евсеева и Перельман, 1962. «Уран...», 1963, Каширцева, 1964).

Определяющее влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию урана в подземных водах и независимость осаждения урана при понижении окислительно-восстановительного потенциала вод от природы потенциала задающего компонента (см. гл. IV), позволяют использовать измеренные величины E_h для количественной оценки «осадительной» способности пород. Важно, чтобы порода содержала вещество, которое способно обеспечить понижение E_h , достаточное для восстановления урана до четырехвалентного состояния.

1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ E_h И pH ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ВОДЫ С ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ И МИНЕРАЛАМИ

Измерение этих параметров в герметично отобранных пробах пластовых вод из скважин позволяет получить осредненную характеристику прифилтровой зоны всего водоносного горизонта. Опробование вод длительно самоизливающихся скважин еще более осредняет результаты благодаря большой площади депрессионной воронки. Породы водоносного горизонта в зоне влияния самоизлива или откачки воды могут иметь различные окислительно-восстановительные и кислотнo-щелочные свойства. Необходимость раздельной характеристики различных пород и минералов требует определения E_h и pH в специально отобранных образцах.

Понятия E_h и pH относятся к жидкой фазе и отражают состояние равновесия между породой и пропитывающим ее водным раствором. Здесь и дальше величины E_h и pH пород и минералов равны значениям этих параметров, установившимся в водных растворах, приближенных к состоянию химического равновесия с соответствующими твердыми фазами в пределах точности и воспроизводимости измерений. Главная трудность измерения этого равновесия заключается в том, что породы имеют незначительную окислительно-восстановительную буферность, в связи с чем даже небольшие постоянные воздействия посторонних факторов (в первую очередь влияние кислорода воздуха) приводят к значительным искажениям окислительно-восстановительного потенциала равновесных растворов. В значительно меньшей степени это относится к величинам pH . По указанным причинам методы измерения E_h пород без изоляции последних от контакта с воздухом не могут считаться удовлетворительными.

Из-за методических трудностей ряд исследователей отказались от подобных определений. Окислительно-восстановительную способность пород они рекомендуют оценивать по величине восстановительной емкости (Вайнбаум, 1960; Бардоши и Бод, 1960; Евсеева и Перельман, 1962). Однако, очевидно, что восстановительная емкость, характеризующая количество восстановителя в породе, мало информирует о его качестве. Поэтому восстановительная емкость

и окислительно-восстановительный потенциал не могут заменять друг друга. Кроме того, в обычных случаях, когда о восстановительной емкости пород судят по одному из выбранных окислителей, возможности интерпретации результатов определений не могут выходить за рамки косвенных эмпирических обобщений.

Результаты прямых замеров Eh и pH более универсальны. Они позволяют использовать количественные физико-химические методы при анализе минеральных парагенезисов, выяснении гидрогеохимических условий минералообразования и т. п.

Методы прямых замеров Eh и pH пород и минералов недостаточно совершенны, но и в настоящее время они позволяют с удовлетворительной точностью получать достоверные результаты. Наиболее детальное рассмотрение методов определения Eh и pH осадочных пород выполнено Г. А. Соломиным (1964), им же предложена наиболее совершенная методика. Однако сложность получения и хранения в полевых условиях обескислороженных азота и воды заставила нас проводить измерения по более простому методу (Лисицин, 1967).

При определении Eh и pH равновесия водного раствора с породами и минералами можно исходить из предположения, что то количество окислителя (или восстановителя), которое введено в породу с аэрированной дистиллированной водой, после герметизации образца будет израсходовано избытком восстановителя (или окислителя), содержащегося в породе. В конечном итоге Eh раствора приблизится к значению равновесному с породой. То же самое относится и к равновесному значению pH.

В результате серии проверочных экспериментов была принята следующая методика замеров Eh и pH пород и минералов. Свежеотобранный образец дробят в фаянсовой или агатовой ступе до размеров частиц меньше 0,25 мм. Ограничение такой крупностью зерен оказалось достаточным для получения воспроизводимых результатов. Поэтому не обязательно весь материал образца растереть до состояния пудры.

Дробить образцы в металлических ступках недопустимо из-за попадания мелкой металлической пыли в исследуемый материал, что сильно искажает значение Eh. Насколько сильно влияние металлической пыли на результаты замеров, видно из табл. 21, где приведены результаты замеров Eh и pH образцов, раздробленных в стальной и фаянсовой ступках, а также для сравнения результаты замеров смеси стальных и чугунных стружек. По этой же причине нежелательно производить предварительно дробление образцов стальным молотком.

Порошок породы загружали в толстостенные короткие стеклянные стаканы и насыщали дистиллированной водой до состояния густой пасты. Стакан с пастой закрывали резиновой пробкой с пропущенными через нее тремя платиновыми, стеклянным и каломельным электродами, а также отрезком стеклянной трубки с надетым на нее каучуковым шлангом. Через стеклянную трубку и ка-

Результаты замеров Eh и pH образцов, раздробленных в стальной и фаянсовой ступках

Образец	Стальная ступка			Фаянсовая ступка		
	Eh, мВ	Продолжительность установления Eh равновесия, сут	pH	Eh, мВ	Продолжительность установления Eh равновесия, сут	pH
Алевролит серый	-210±5	5	7,0	+145	6	7,0
Песчаник светло-серый	-320±15	3	7,5	-20±50	5	7,5
Уголь бурый	-200±15	10	6,2	+40±10	13	6,2
Уголь бурый	-160±20	5	6,3	+7±10	13	6,3
Стальные и чугунные стружки	-550*	3	10,2	—	—	—
	-650	60	11	—	—	—

* Неустановившееся значение.

учуковый шланг выдавливался избыток пасты при закрывании стакана пробкой. После вдавливания пробки верхний конец каучукового шланга пережимали и прочно перевязывали. Для замеров Eh и pH в герметизированной таким способом пасте (рис. 21) использовали потенциометр ЛП-5, переоборудованный для работы в полевых условиях на батарейное питание. Измерения проводились ежедневно, до установления постоянных значений, не изменяющихся в течение двух-трех дней. За равновесный потенциал принимали среднеарифметическое из установившихся значений с указанием степени разброса величин.

Замеры Eh и pH в малых объемах пород и минералов проводились в стаканчиках объемом 2—5 см³, оборудованных пробкой с пропущенными через нее тремя тонкими платиновыми электродами и оттянутым капилляром для электролитического контакта с каломельным электродом. Каучуковый амортизатор в этом случае не применяли, и избыток пасты при вдавливании пробки выжимался через тонкую стеклянную трубочку, отверстие которой после зарядки образца закрывали резиновой пробкой. Для лучшей герметизации образца все контакты стекла с резиной заливали расплавленным парафином или церезином. Величину pH в малых ячейках измеряли малым стеклянным электродом при вскрытии стаканчика после установления значения Eh в герметизированном образце. Измерение pH в этом случае проводится почти так же, как при исследовании pH суспензий минералов (Маршак, 1950).

Каломельные электроды использовались как фабричного изготовления, так и кустарные, конструкции П. А. Крюкова (1937). Предпочтение отдавалось электродам с большим расстоянием между местом электролитического контакта электрода с образцом и каломельной пастой. Для уверенности в исправности электродов

сравнения насыщенный раствор хлористого калия в каломельных электродах заменяли после каждого вскрытия цилиндра с образцом.

Пересчет на значения E_h образца проводился суммированием с величиной E_h насыщенного каломельного электрода при температуре замера.

Измерения E_h во многих цилиндрах можно выполнять и с одним электродом сравнения: каломельным или другим (хлор-сереб-

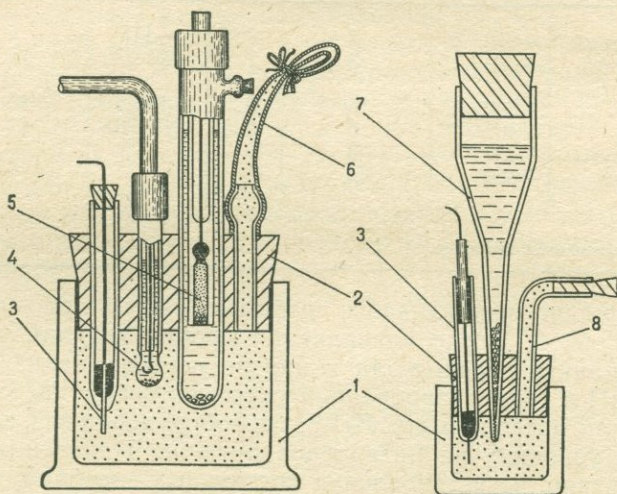


Рис. 21. Приспособления для измерений величин E_h и pH химического равновесия водного раствора с породами и минералами.

1 — стеклянные стаканы; 2 — резиновые пробки; 3 — платиновые электроды; 4 — стеклянный электрод; 5 — каломельный электрод; 6 — резиновая трубка для выдавливания избытка пасты при закрывании стакана с пробой; 7 — конус электрического ключа для электрода сравнения; 8 — стеклянная трубка для выдавливания избытка пасты при закрывании стакана с пробой

ряным, хлор-таллиевым). В этом случае ячейки оборудуют платиновыми электродами и электролитическим ключом, как при измерении E_h в малых объемах образца. При измерениях электрод сравнения опускают в трубку электролитического ключа, заполненную насыщенным раствором хлористого калия. При использовании хлор-серебряного или хлор-таллиевого электрода величину E_h также получают как алгебраическую сумму измеренного потенциала и потенциала электрода сравнения.

Платиновые электроды проверяли до зарядки и после вскрытия ячеек. Для более строгого отбора исправных платиновых электродов их проверку проводили в стандартном буферном растворе («Методическое...», 1961), разбавленном дистиллированной водой в десять раз. Если после вскрытия ячейки проверкой обна-

руживалось сильное отклонение показаний какого-либо электрода от E_h буферного раствора, результаты замера E_h образца по этому электроду не учитывали.

Неисправные платиновые электроды очищали механически и в крепких кислотах. Лучшим способом исправления платиновых электродов оказалась их переделка с новым вплавлением платины в стеклянные трубки и ее прокаливанием в пламени газовой горелки.

Влияние конструкции платиновых электродов на точность измерения E_h незначительно. Различия в цифрах находятся в пределах обычных ошибок замеров E_h природных незабуференных сред с небольшими концентрациями потенциалзадающих компонентов (Лисицин, 1963). Предпочтение отдавалось электродам из толстой платиновой проволоки по соображениям прочности, а также простоты изготовления и очистки от загрязнений.

Исправные электроды хранили в дистиллированной воде. Длительность установления равновесного потенциала позволила пренебречь предварительной подготовкой электродов в щелочи, их искусственной поляризацией и т. п.

Несмотря на слабую окислительно-восстановительную буферность пород, в изолированной системе она достаточно заметна. Об этом можно судить не только по понижению E_h герметизированных паст пород. Было показано (Лисицин, 1967), что введение в пасту сероводородной воды приводит к понижению E_h , однако по истечении некоторого времени его значение повышается. Естественно, что в зависимости от количества веществ, способных восстанавливаться под влиянием сероводорода, величина повышения E_h разная. Но этот факт указывает на заметную окислительно-восстановительную буферность пород, что служит дополнительным обоснованием применимости предлагаемого метода определения в них E_h и рН.

Длительность установления равновесных значений E_h — главный недостаток, ограничивающий производительность определений. Однако если есть возможность оборудовать 10—20 стаканов, окончательные результаты получают ежедневно.

При оборудовании ячеек следует использовать фабричные стеклянные электроды одной конструкции, поскольку их характеристики близки, и при эталонировании по буферному раствору показания на одном потенциометре расходятся не более чем на 0,1 рН. Для повышения точности корректировку стеклянных электродов рекомендуется производить после вскрытия цилиндров. Кроме того, относительно быстрое установление равновесного значения рН и кислотно-щелочная буферность паст делают допустимым его измерение после вскрытия цилиндров. Все это позволяет работать одновременно со многими образцами на одном потенциометре.

Следует отметить, что результаты определения E_h и рН пород и минералов, выполненные указанным способом, ближе к теорети-

чески ожидаемым результатам, чем те, что приводились ранее в работах Е. С. Иткиной (1952), Л. В. Пустовалова и Е. И. Соколовой (1957).

Приведенные на рис. 22 результаты измерений Eh и pH в герметично упакованных водонасыщенных пастах более чем 200 образцов пород и минералов показывают широкий диапазон полученных значений, что позволяет дифференцировать породы по

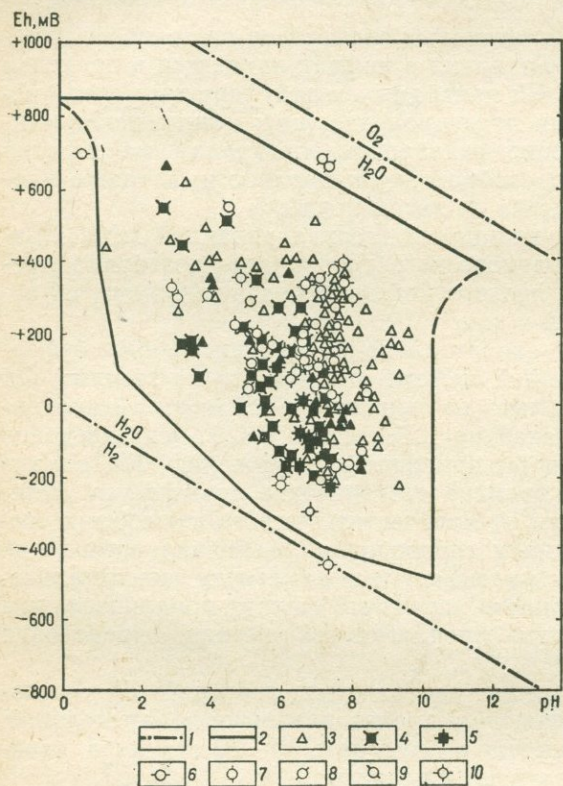


Рис. 22. Сводная диаграмма Eh—pH химического равновесия водного раствора с минералами и осадочными породами.

1 — границы термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза; 2 — контур поля природных сред, по Л. Баас Бекингу и др. (1963); 3 — горные породы и минеральные ассоциации (залиты обогащенные органическим веществом); 4 — угли; 5 — битумы; минералы: 6 — самородные, 7 — сернистые соединения (сульфиды), 8 — окислы, гидроокислы, 9 — силикаты, 10 — карбонаты, сульфаты

этим признакам. Результаты замеров находятся внутри поля термодинамической устойчивости воды и занимают большую часть поля природных сред, ооконтуренного Л. Баас Бекингом с сотрудниками (1963), и лишь в отдельных случаях выходят за его пределы. За полем природных сред оказались образцы окисла и гидроокисла марганца из меловых отложений соответственно Восточной и Юго-Восточной Ферганы (Eh от +660 до +680 мВ, pH 7,3—7,4), а также колломорфной самородной серы, отложившейся в очаге разгрузки сероводородных вод из палеогеновых отложений Юго-Западной Ферганы (Eh +700 ± 15 мВ, pH 0,6).

Крупнокристаллическая сера из друзы в известняке Шорсуйского серного месторождения не изменяет Eh и pH дистиллирован-

ной воды, т. е. она инертна в кислотно-щелочном и окислительно-восстановительном отношениях.

Есть основания полагать, что расширив набор минералов и минеральных ассоциаций, можно заполнить все поле природных сред. Следует отметить, что измеренные значения Eh и pH пород и минералов, как правило, не характеризуют условий их образования. В водонасыщенной пасте, приготовленной из образца, может не быть всех тех веществ, которые определяют среду минералообразования. Установившееся значение Eh водонасыщенной пасты отражает окислительно-восстановительное равновесие водного раствора с минералом или породой. В равной степени это относится и к величинам pH . Измеренные значения pH водонасыщенных паст отвечают равновесному значению pH гидролиза (Смирнов и Матвеева, 1963).

Состояние химического равновесия в герметично упакованных водонасыщенных пастах, по нашему мнению, приближается к статической модели динамического равновесия, устанавливающегося при взаимодействии воды с веществом пород на выклинивании зон пластового окисления. Строго говоря, взаимодействие дистиллированной воды с породой или минералом несколько отличается от взаимодействия пластовой воды, которая может иметь на разных участках различный химический состав. Влияние этого различия рассматриваемый метод не учитывает. Однако при выяснении влияния пород на величины Eh и pH равновесных растворов удобнее пользоваться дистиллированной водой, «загрязненной» лишь растворенным воздухом, поскольку это позволяет устранить действие «посторонних» факторов.

Более точно природное равновесие воды с породами отражают измерения Eh и pH в естественном залегании отложений. К сожалению, их проведение ограничено техническими возможностями. Измерения Eh — pH пород в естественном залегании были проведены только в торфяниках, в илах на выходах источников, по берегам озер и солончаков и в некоторых забоях разведочных шахт. Для этой цели использовались электроды из толстой платиновой проволоки и большие стеклянные — в паре с каломельным. Для облегчения погружения электродов в породу часто предварительно продавливались и высверливались отверстия, по диаметру равные электродам и глубиной несколько меньше их длины. Применение длинных платиновых электродов из толстостенных стеклянных трубок позволяло измерять Eh до глубины около 50 см.

Близкие к природным условиям модельные опыты, воспроизводящие процесс взаимодействия подземной воды с водовмещающими породами, производились Е. В. Рожковой и др. (1965). Этими экспериментами было показано, что процесс взаимодействия водного раствора с породами происходит при участии микрофлоры.

Особое значение в понижении Eh авторы придают сульфатредуцирующим бактериям, хотя, судя по результатам проведенных экспериментов, не меньшую роль, очевидно, играли и другие физио-

логические группы микрофлоры. Деятельностью сульфатредуцирующих микроорганизмов трудно объяснить понижение Eh на фоне возрастания сульфатности воды при ее взаимодействии с породой. Присутствие в водонасыщенной пасте активно функционирующих водородообразующих микроорганизмов, а также метанообразующих автотрофов, потребляющих для своей жизнедеятельности газообразный водород, указывает на то, что по крайней мере в первый период взаимодействия воды с породой основное значение в понижении Eh имела генерация водорода. Сульфатредукция в этих экспериментах могла иметь определяющее значение в понижении Eh только на стадии уменьшения сульфатности фильтрующегося раствора.

После автоклавной стерилизации терригенной породы Е. В. Рожкова и др. не наблюдали понижения Eh при взаимодействии природной воды с образцом. Однако автоклавная стерилизация может изменить химические свойства образца, в частности, она может привести к потере и преобразованию химически активных органических веществ. При наших исследованиях для выяснения влияния микрофлоры на состояние химического равновесия водного раствора с породами и минералами стерилизация воды и образца производилась с помощью тимола — обычного антисептика, употребляемого при микробиологических исследованиях. Использование этого препарата для стерилизации воды и породы удобно благодаря его практически окислительно-восстановительной и кислотно-щелочной нейтральности. Для выяснения влияния микрофлоры параллельно заряжали два стакана. В одном из них (нестерилизованном) устанавливали «биохимическое равновесие» воды с породой, во втором — в стерильных условиях «химическое равновесие».

Сравнение измерений Eh — рН стерильных и нестерильных образцов (Лисицин, 1967) показало, что, как правило, стерильные герметично упакованные водонасыщенные пасты также не инертны. Однако изменение величины Eh водного раствора в них после герметизации образца обычно меньше, чем в нестерильных, а время установления равновесного значения Eh значительно больше. Особенно велики эти различия в сероцветных породах, образовавшихся из красноцветных под влиянием углеводов (эпигенетически восстановленные породы). Такие посеревшие, обычно пиритизированные породы в стерильной среде иногда инертны в окислительно-восстановительном отношении, в то время как в нестерилизованных пастах они химически активны. Значения рН при установлении «химического» и «биохимического» равновесия воды с породой обычно оказываются близкими, хотя в отдельных случаях наблюдались и отклонения от этого правила.

В отдельных образцах углей и асфальтов значения Eh паст, стерилизованных тимолом, оказались ниже, чем в нестерильных. Подобные исключения, по-видимому, связаны со способностью тимола реагировать с некоторыми составляющими этих органических

веществ с образованием продуктов реакций, обладающих более сильными восстановительными свойствами.

Вероятно, трудно найти надежный антисептик, инертный в химическом отношении. Выбор для стерилизации образцов тимола, формалина или сулемы и других веществ зависит, очевидно, от состава изучаемого материала.

В зоне гипергенеза недра нестерильны. Поэтому основной интерес представляют результаты измерений Eh и pH нестерилизованных образцов. В воздухе, воде и образце может быть весь естественный биоценоз микрофлоры. Но в герметизированном образце активно проявляться могут только те группы микроорганизмов, для функционирования которых исследуемый образец поставляет необходимый питательный материал. Следовательно, равновесные величины Eh и pH при этом отражают состояние биохимического равновесия породы или минерала с водным раствором, состав которого обусловлен особенностями взятых для исследования образцов.

2. ВЕЛИЧИНЫ Eh—pH УРАНОВЫХ РУД

Урановые руды характеризуются довольно разнообразными величинами Eh и pH равновесных растворов (рис. 23). Большинство исследованных образцов на диаграмме находится выше поля осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении. Однако это преимущественно образцы, находившиеся в длительном контакте с воздухом. Образцы свежесподнятого керна и отобранные из неосу-

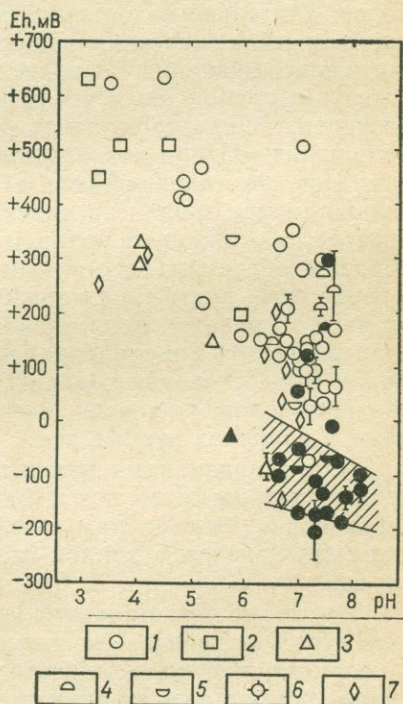


Рис. 23. Величины Eh и pH химического равновесия водного раствора с образцами урановых руд.

1 — смолково-черниевые руды без видимых признаков окисления; 2 — ураноносные угли; 3 — уранобитумные руды; 4 — пятнисто лимонитизированные руды; 5 — смолково-черниевые руды в ассоциации с лимонитизированной глиной; 6 — уранофановая руда в лимонитизированном песчанике; 7 — смолки и смолковые руды гидротермальных месторождений. Залито — свежесподнятые образцы; контурное обозначение — образцы, окисленные на воздухе (из осушенных карьеров и шахт и из коллекций). Заштриховано — расчетные условия осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении. При большом размахе значений по отдельным электродам показан интервал различий

шенных горных выработок отличаются более низкими величинами Eh при близонейтральной и слабощелочной среде равновесного раствора.

При сопоставлении результатов измерений величин Eh — pH неокисленных руд с условиями осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении получено хорошее совпадение. Как правило, величины Eh — pH образцов неокисленных руд находятся в пределах интервала равновесия пластовых вод со смолково-черниевой минерализацией. Единственный образец свежеподнятого керна, Eh которого находится ниже поля полного осаждения урана из пластовых вод, отобран на месторождении, в котором рудообразование продолжается и в настоящее время. По-видимому, содержащиеся в нем восстановители урана еще не полностью израсходованы.

Выше интервала условий осаждения урана из пластовых вод находятся образцы как из участков с окисляющей и разрушающей урановой минерализацией, так и из участков, где есть основания предполагать, что процесс рудообразования продолжается и в настоящее время. Причем это преимущественно руды, длительно хранившиеся на воздухе. Поскольку установлено, что при хранении на воздухе Eh — pH руд и пород изменяются, то данные по таким образцам отражают свойства, приобретенные ими после длительного контакта с воздухом. Среди сероцветных рудоносных пород, длительно находившихся на воздухе, разности, обогащенные пиритом и органическим веществом, обуславливают высокие положительные значения Eh и кислую среду. В полной мере это относится к ураноносным углям и битумам. В карбонатных и карбонатсодержащих терригенных рудоносных породах существенного понижения pH при возрастании Eh не наблюдается. Из рудных образцов, не находившихся в длительном контакте с воздухом, только четыре заняли на диаграмме (см. рис. 23) положение выше интервала осаждения урана из пластовых вод. По-видимому, эти образцы обеднены восстановителями, хотя в соседних скважинах аналогичные руды характеризуются величинами Eh — pH , находящимися в пределах поля равновесия растворенного урана со смолково-черниевой минерализацией. На основе этих единичных фактов может быть сделано предварительное заключение об относительно неравномерном распределении восстановителей урана в породах, даже в пределах рудных тел.

Руды с признаками наложения восстановления на ранее окисленные породы отличаются более низкими значениями Eh от руд с развивающейся по ним лимонитизацией. Это же, как увидим ниже (см. раздел 5 данной главы), характерно и для безрудных пород.

Отсутствие четкой взаимозависимости между Eh и pH в урановых рудах указывает на разнообразную природу потенциалзадающих компонентов. Следовательно, уран в рудах не является ведущим потенциалзадающим компонентом.

3. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ БИТУМОВ И БИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД

Результаты измерений величин E_h и pH биохимического равновесия водного раствора с различными битуминозными веществами, встречающимися в осадочных породах, приведены в табл. 22 и на рис. 24. Из сравнения результатов измерений с расчетной полосой осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении следует, что почти все твердые битуминозные образования обеспечивают условия для восстановления и осаждения урана. Этой способностью обладают озокериты, асфальты, остаточные продукты испарения тяжелой нефти, некоторые разности оксикеритов и битуминизированные растительные остатки. Способность восстанавли-

Таблица 22

Величины E_h — pH , создаваемые битуминозными веществами

Номер образца	Битуминозные вещества	E_h , мВ	Продолжительность установления E_h , сут	pH
196-ф	Нефть черная, смолистая. Плотность 0,952. Заряжен пропитанный нефтью кварцевый песок	$+5 \pm 10$	21	6,6
2066	Высохшая нефть (темно-коричневый порошок) из трещины в обнажении известняков. Не смачивается. Заряжена смесь образца, воды и воздуха	-160 ± 5	40	7,1
15065	Асфальт вароподобный из каверны и трещин в доломите	-140	9	7,0
5566	Асфальт из трещины в обнажении доломитов	-100 ± 5	14	7,0
12765	Асфальт выветрелый, хрупкий, из трещины в обнажении карбонатных пород	$+110 \pm 7$	20	6,0
15465	Асфальт вароподобный, из прожилка в песчанистом доломите	-155 ± 10	8	7,3
2-И	Оксикерит сильно притизированный	+330	33	4,2
1-И	Оксикерит блестящий, с раковистым изломом, из прожилка в песчанике	-80 ± 15	3	6,6
1-ИИ	Озокерит жильный	-95 ± 5	13	6,8
2-М	Озокерит из карстовой полости в известняке. Поверхность озокерита губчатая и черная от покрывающей окисленной асфальтоподобной мальты	-170 ± 30	10	6,6
3-М	Озокерито-асфальт из карстовой полости в известняке. Загрязнен обломками известняка	-230 ± 10	7	7,4
3-И	Обугленный и битуминизированный обломок древесного ствола, коричнево-черный	-120 ± 15	2	6,8

вать уран потеряли только окисленные на воздухе разности выветрелого асфальта и пиритизированный, вероятно, также сильно окисленный оксикерит. Пиритизированный оксикерит по величинам $Eh - pH$ аналогичен пириту (см. рис. 26).

Трудности измерения Eh и pH нефтей не позволили охарактеризовать их подробно. В кварцевом песке, пропитанном нефтью и богатым смолисто-асфальтовыми компонентами, не происходит необходимого понижения Eh ($Eh + 5 \pm 10$ мВ; pH 6,6) для извлечения урана из пластовых вод. Этот факт позволяет предполагать, что более легкие менее окисленные нефти при взаимодействии с водой

также не обеспечивают понижения Eh , необходимого для осаждения урана восстановителем.

Величины $Eh - pH$ химического равновесия водного раствора с битуминозными веществами на диаграмме в этих координатах (см. рис. 24) вытягиваются в полосу с наклоном, примерно отвечающим изменению Eh на 180 мВ при изменении pH на единицу.

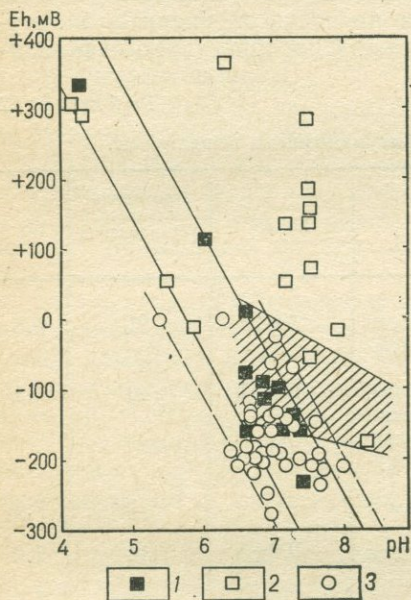


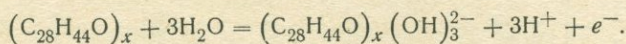
Рис. 24. Величины $Eh - pH$ химического равновесия водного раствора с битуминозными веществами,

1 — битуминозные вещества; 2 — битуминозные породы; 3 — воды из битуминозных пород. Сплошные линии — интервал $Eh - pH$ битуминозных веществ; прерывистые линии — интервал $Eh - pH$ вод из битуминозных пород; заштриховано — интервал $Eh - pH$ равновесия пластовых вод с окислами урана ряда $UO_2 - UO_{2,25}$

Если приведенный материал признать достаточным для выявления общей зависимости, то уравнение взаимосвязи Eh и pH в данном случае выразится уравнением: $Eh = (1,02 - 1,18) - 0,18 pH$, где 1,02—1,18 отвечает величине E° , т. е. стандартному потенциалу окисления битуминозных веществ при нормальной температуре и давлении и при отсутствии свободного доступа кислорода.

В окислительно-восстановительных реакциях недиссоциированных соединений число протонов равно числу электронов и изменение pH на единицу сопровождается изменением Eh на 60 мВ. В рассматриваемом случае понижение Eh на 180 мВ при увеличении pH на единицу указывает, что в полуреакции окисления битумов на каждый высвобождающийся электрон приходится три протона. Сложный химический состав битуминозных веществ, состоящих из смеси углеводов, гетероциклических и других соединений, затрудняет написание обобщенной формулы их химиче-

ского состава. Приняв формулу состава этих веществ приближающейся к среднестатистической формуле нефти, выведенной А. А. Карцевым (устное сообщение) из элементарных анализов, можно написать:



Очевидно, что уравнение окисления битуминозных веществ не зависит от формулы битумов и выражается полуреакцией гидратации.

Согласно данным табл. 22, максимальная величина $E^\circ = 1,18$ В на рис. 24 ложится на продолжение линии равновесия водного раствора с образцами асфальтов и смолисто-асфальтеновой нефтью, отобранными вблизи земной поверхности (из естественных обнажений и из шурфа). Минимальное значение $E^\circ = 1,02$ В, отвечает озокериту в смеси со смолисто-асфальтеновой мальтой, находившихся в карстовой полости, вскрытой горными работами в зоне анаэробного биохимического окисления нефтяных углеводородов на глубине более 100 м. Вероятно, приведенный интервал стандартных потенциалов отвечает разной степени окисленности рассматриваемой группы битуминозных веществ.

Пересечение полос равновесия водного раствора с битуминозным веществом и растворенного урана с осадком $UO_2-UO_{2,25}$ позволяет предположить, что в кислых водах рассматриваемые группы битумов не являются восстановителями урана.

Битуминозные породы (см. рис. 24) в целом обладают меньшей восстановительной способностью по сравнению с чистыми битумами. Только в образцах с особенно обильными выделениями битумов создаются условия для восстановления урана. Характерно, что образцы битуминозных пород, отобранные из длительно аэрировавшихся горных выработок, в том числе темно-серых известняков, от содержащегося в них сильно окисленного органического вещества, не обеспечивает понижения Eh , достаточного для восстановления урана. В большинстве из них, правда, видны признаки их воздушного окисления в виде лимонитизации зерен пирита и т. п.

Воды из битуминозных пород чаще всего имеют величины $Eh-pH$ те же, что и образцы битумов, хотя в целом полоса $Eh-pH$ этих вод несколько шире полосы, обусловливаемой битумами (см. рис. 24). Это объясняется большим разнообразием потенциалздающих продуктов, содержащихся в пластовых водах. Если для вод битуминозных пород принять взаимосвязь Eh и pH ту же, что и у битумов, то общий интервал $Eh-pH$ вод выражается уравнением $Eh = (0,96 - 1,26) - 0,18 pH$ в пределах pH от 5,4 до 8, включающего железистые рассолы и сероводородные нефтяные воды (табл. 23). Сюда, естественно, не входят воды, $Eh-pH$ которых не определяется битумами, например хлор-кальциевые рассолы, низкий pH которых обусловлен высокой концентрацией щелочноземельных элементов.

Гидрогеохимическая среда в битуминозных породах (характерные примеры)

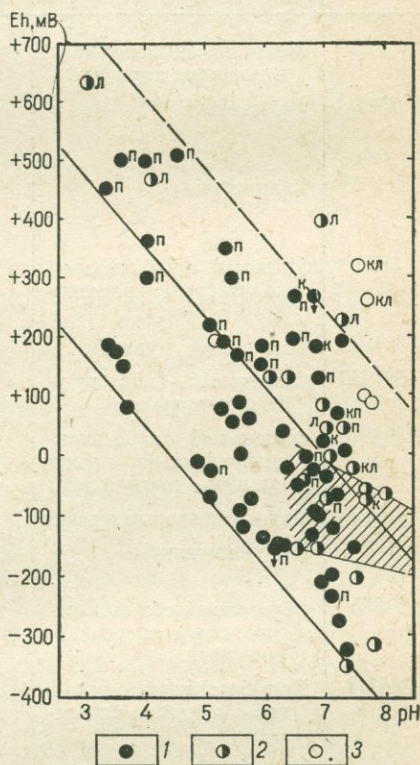
Место отбора проб	Водоносные породы, глубина	Формула химического состава	$\Sigma \text{H}_2\text{S, мг/л}$	FeII, мг/л	$t, ^\circ\text{C}$	pH	Eh, мВ	U, г/л
Нефтеразведка Черепаново, скв. 207	Отложения бобринковского горизонта нижнего карбона, 1445—1448,5 м	$M_{499,1}^{14,06} \frac{\text{Cl}100}{\text{Na}69\text{Ca}19\text{Mg}12}$	Нет	Более 150	Не опр.	5,4	0	$1 \cdot 10^{-6}$
Октябрьское серное месторождение, скважина	Карбонатные породы палеогена, 30—70 м	$M_{83,0}^{2,8} \frac{\text{Cl}197\text{SO}_42}{\text{Na}78\text{Ca}14}$	114	Нет	19,5	6,7	—220	Меньше $3 \cdot 10^{-7}$
Шорсуйское серное месторождение, западный карьер	Известняк-ракушечник	$M_{47,2}^{1,48} \frac{\text{Cl}150\text{HCO}_341\text{SO}_412}{\text{Na}90\text{Mg}6}$	Есть	.	22	8,0	—210	$1 \cdot 10^{-6}$
То же	Известняк	$M_{16,1}^{0,3} \frac{\text{SO}_459\text{Cl}29\text{HCO}_312}{\text{Na}47\text{Mg}35\text{Ca}18}$.	.	24,5	6,9	—250	Меньше $1 \cdot 10^{-6}$
Нефтеpromысел Южный Аламышник, скв. 253	XX газоносный пласт, 1250 м	$M_{28,5}^{0,9} \frac{\text{Cl}100}{\text{Na}84\text{Ca}11}$	Нет	5	21 на изливе	7,1	—25	Меньше $1 \cdot 10^{-6}$
Нефтеразведка Майлисай, скв. 235	Известняк, 103 м	$M_{15,0}^{0,5} \frac{\text{Cl}193\text{HCO}_36}{\text{Na}78\text{Ca}12}$	Есть	Нет	Не опр.	7,0	—160	$5,5 \cdot 10^{-7}$

4. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕЙ И УГЛЕНОСНЫХ ПОРОД

Величины Eh и рН, создаваемые углистым материалом, на диаграмме (рис. 25) в этих координатах образуют широкую полосу с наклоном, соответствующим изменению Eh на 120 мВ при изменении рН на единицу. Неминерализованные угли отличаются пониженными величинами Eh по сравнению с пиритизированными, карбонатизированными и ураноносными углями (табл. 24). Более высокие значения Eh минерализованных углей связаны, по-видимому, с их окислением в процессе образования указанных соединений. Особенно высокими значениями Eh отличаются образцы углей, окисленные на воздухе. При хранении на воздухе угли теряют восстановительную способность еще до видимого внешнего изменения. Окисленные образцы углей характеризуются также меньшими величинами рН,

Рис. 25. Величины Eh—рН химического равновесия водного раствора с углями и угленосными породами.

1 — уголь; 2 — сероцветная порода с растительным детритом и обугленными растительными остатками; 3 — сероцветная порода из угленосных формаций, не содержащая растительных остатков; п — пирит, к — карбонаты, л — новообразования лимонита. Сплошные линии ограничивают интервал Eh—рН неминерализованных углей; прерывистая линия — верхний предел Eh—рН минерализованных углей. Заштриховано — то же, что на рис. 24



что связано, вероятно, с обогащением их при окислении гуминовыми кислотами. Поэтому для выяснения восстановительной способности углей в природных условиях измерения Eh—рН следует проводить по возможности в образцах свежеподнятого керна.

Полоса равновесия водного раствора с неминерализованными углями в координатах Eh—рН выражается уравнением $Eh = (0,54 - 0,84) - 0,12 \text{ рН}$. Для всех разновидностей углей и угленосных пород интервал E° расширяется и уравнение имеет вид: $Eh = (0,54 - 1,1) - 0,12 \text{ рН}$.

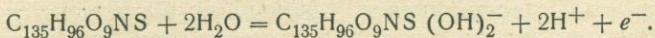
Понижение Eh на 120 мВ при увеличении рН на единицу показывает, что в окислительно-восстановительных равновесиях углей на каждый высвобождающийся электрон приходится два протона.

Величины E_h — pH , создаваемые углями (примеры)

Номер образца	Угли	Продолжительность пребывания образца на воздухе	E_h , мВ	Продолжительность установления E_h , сут	pH
172	Матовый, однородный, в порошке коричневого	3 ч	—360	9	7,5
2672	Фиозеновый	11 ч	—300, после дегазации —200±50	10	7,0
2772	Глинистый	0,5 ч	—330, после дегазации —270±50	5	7,2
5872	Матовый, с небольшим количеством рассеянного пирита	2,5 ч	—10	3	7,0
458/329	Фиозеновый, рудный	1 сут	—100±50	2	7,0
458/329	Фиозеновый (под рудным интервалом)	1 сут	—320±2	2	7,4
459/370	Фиозеновый, слабо пиритизированный (под рудным интервалом)	4 ч	—220±10	3	7,1
434/370	Матовый, энергетический	70 сут	+90±10	2	5,6
Скв. 9	Полублестящий	Образец из коллекции	0±10	2	6,7
14865	Обугленный обломок дерева, слабо витренизированный	То же	—90±40	2	5,6
2466/1	Полублестящий, с тонкими линзами блестящего	Образец из шахты	—150±50	3	7,5
2466/2	Блестящий, с выделениями пирита по трещинкам	То же	+270±5	2	6,6
1066	Матовый прослой	"	—60±5	8	7,2
	Блестящий прослой	"	—130±5	8	6,8
386/8	Матовый, однородный, с угловатой отдельностью	Несколько месяцев	+40±15	5	6,3
		Больше года	+65±20	7	5,7
2/700	Блестящий, рудный	Более трех лет	+510	2	4,6
3/700	Блестящий, рудный, сильно пиритизированный	То же	+450	7	3,3

Номер образца	Угли	Продолжительность пребывания образца на воздухе	Eh, мВ	Продолжительность установления Eh, сут	pH
1/410	Матовый, слонстый, с блестящей штриховатостью	Образец из коллекции	+175±25	4	5,5
136/11	Углистое включение с раковистым изломом (витрен) из пиритизированного глинистого песчаника	Несколько дней	-120±20	5	7,2
254/2	Сажистое вещество из буро-зелено-желтого (полуокисленного) песка	То же	-20±20	6	6,4

Такое соотношение отвечает реакции гидратации, которую в простейшем виде можно выразить полуреакцией:



Обобщенная формула углей здесь приведена по Фуксу (Манская, Дроздова, 1964).

Породы, вмещающие угли, обычно обогащенные растительным детритом или более крупными обугленными растительными остатками, в целом мало отличаются по восстановительной способности от углей. Для угленосных пород, так же как для углей, характерно уменьшение pH при повышении Eh равновесного раствора. Особенно это характерно для глин и алевролитов, более богатых органическим материалом, чем песчаники. Сероцветные песчаники из угленосных толщ, не содержащие углистого материала, отличаются повышенными значениями Eh и pH. Лимонитизированные угленосные породы с полностью окисленным и минерализованным органическим веществом также характеризуются повышенными значениями pH и высокими положительными значениями Eh.

Исследователи молекулярной структуры углей считают, что органическое вещество последних представлено высокомолекулярными соединениями, структурными звеньями которых являются конденсированные ароматические ядра, боковые и соединительные цепи. По данным В. С. Веселовского (1955), Т. А. Кухаренко и З. А. Рыжовой (1956), окисленность углей выражается в увеличении содержания кислорода, активных кислых групп и кислородных связей. Установлено, что в процессе окисления углей при их выветривании сначала происходит разрыв связей между структурными звеньями макромолекул с образованием «потенциальных» гуминовых кислот, затем наблюдается появление и накопление гуминовых кислот с одновременным изменением их состава и свойств.

В конечном итоге окисление углей сопровождается уменьшением содержания гуминовых кислот и образованием углекислоты, воды и воднорастворимых органических кислот.

Результаты измерений величин E_h — pH углей и угленосных пород согласуются с фенольной теорией их окисления. Полученные независимым и более простым способом результаты проведенных измерений отражают свойства углей и могут быть использованы для объективной оценки их восстановительных и сорбционных свойств.

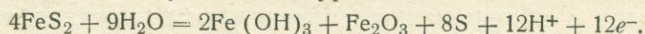
Сравнение величин E_h — pH , обусловленных углями и угленосными породами с интервалом E_h осаждения урана из подземных вод при его восстановлении (см. рис. 25), показывает, что не всякие угли и содержащие их породы обладают восстановительной способностью по отношению к этому элементу.

Очевидно, что формирование смолково-черниевой урановой минерализации в углях и угленосных породах возможно лишь при наличии тех разновидностей углистого материала, которые создают необходимое понижение окислительно-восстановительного потенциала. Не касаясь пока сорбционной способности углей, которая будет обсуждена ниже, можно отметить, что одной из причин локальности смолково-черниевого оруденения в углях и угленосных породах является разная восстановительная способность углистого материала, не во всех случаях достаточная для восстановления и осаждения урана.

5. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, НЕ ОБОГАЩЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

На диаграмме, отражающей химическое равновесие водного раствора с железосодержащими минералами (рис. 26), виден широкий диапазон значений их E_h — pH . В соответствии с теоретически ожидаемыми результатами высокие значения E_h обусловлены минералами окисного железа — гематитом, лимонитом, эпидотом; самые низкие значения E_h создают некоторые разности сидеритов. Из минералов, редко встречающихся в осадочных породах, низкие значения E_h вызваны роговыми обманками.

Основное внимание при исследовании восстановительной способности минералов было уделено определению состояния равновесия водного раствора с пиритом — наиболее характерным минералом рудоносных пород. Было исследовано 14 образцов пирита, образовавшегося в разных геологических условиях и различающегося по морфологии выделений. Как видно на диаграмме (см. рис. 26) и табл. 25, результаты замеров расположены на одной линии и могут быть описаны общим уравнением. Зависимость E_h от pH в интервале от 1 до 7 описывается уравнением $E_h = 0,52 - 0,06 pH$, соответствующим полуреакции:



Величины Eh—pH, создаваемые пиритом

Номер образцов	Пирит	Eh, мВ	Продолжительность установления Eh, сут	pH
37-A	Из конкреции в буром угле	+337	20	3,1
		+347	15	2,9
366	Из конкреции в каолинизированном песчанике	+310	10	3,2
28-A	Из конкреции в серой глине	+227	3	4,9
166	Из конкреции в битуминозном известняке	+205	5	5,2
176/65	Из березитизированного туфа порфирита	+155	7	6,0
II-74	Из пропицитизированного алевролита	+152	8	6,2
191	Из березитизированного порфирита	+107	22	6,9
		+107	11	6,9
87	Из пропицитизированного алевропесчаника	+100	7	6,9
14/58	Из кварц-пиритового прожилка в березитизированном диорите	+100	2	7,0
1165	Из кварц-серицит-пиритового прожилка в березитизированном кварцевом порфире	+120±10	3	7,0
1165a	То же	+65±5	7	7,0
966	Из сильно пиритизированного прослоя в угле (выделен с помощью тяжелых жидкостей)	+160	1	6,25
966a	С небольшой примесью карбоната (отмыт водой из сильно пиритизированного прослоя в угле)	+155	13	7,2
		Полуокисленный из коллекции	+450	3

Окисление дисульфида железа может идти несколькими путями, в зависимости от условий протекания этого процесса. Уравнение и схема соответствующей ему полуреакции показывают, что в условиях полного расходования свободного кислорода устанавливается равновесие; при котором окисленное железо образует

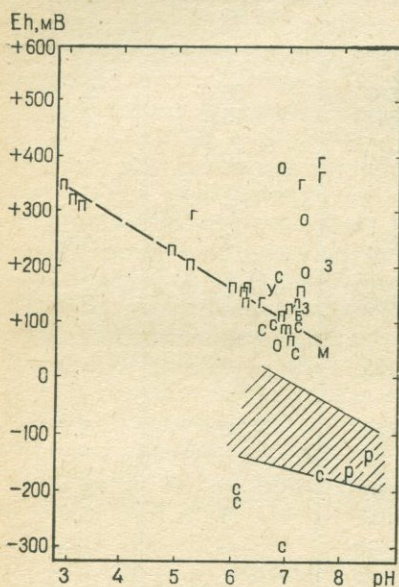
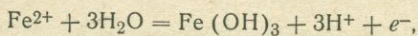


Рис. 26. Величины Eh—рН химического равновесия водного раствора с железосодержащими минералами.

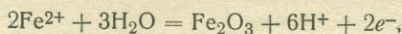
г — гематит; л — лимонит; с — сидерит; э — эпидот; п — пирит; р — роговая обманка; б — биотит; у — мусковит; о — глауконит. Прерывистая линия — равновесие пиритов с водным раствором. Заштриховано — то же, что на рис. 24

продукт, промежуточный между гидроокислом и окислом, или оба эти продукта в количественном соотношении соответственно 2 : 1. Сера при этом окисляется до элементарной без образования сульфата или с образованием сульфат-иона, не влияющего на состояние измеряемого окислительно-восстановительного равновесия. На рис. 27 приведены результаты измерений величин Eh—рН системы FeS₂ — водный раствор в условиях разного доступа воздуха. Помимо результатов измерений равновесных значений Eh—рН в герметично упакованных водонасыщенных пастах здесь приведены изменения этих параметров после разгерметизации образца пирита, а также результаты потенциометрического титрования содой в атмосфере CO₂ суспензий и фильтратов, полученных при выстаивании порошков пиритов в дистиллированной воде без изоляции от воздуха. Для сравнения приведены результаты аналогичного титрования, проводившегося Л. С. Евсеевой (Евсеева и Перельман, 1962).

Понижение Eh при увеличении рН в результате нейтрализации кислых растворов содой согласуется с зависимостью Eh от рН в реакциях окисления и гидролиза железа:



$$\text{Eh} = 1,057 (0,908) - 0,18\text{pH} - 0,06 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$



$$\text{Eh} = 0,728 - 0,18\text{pH} - 0,06 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Наклон линий потенциометрического титрования близко соответствует изменению Eh на 180 мВ при изменении рН на единицу, которое следует из приведенных уравнений. Несколько более поло-

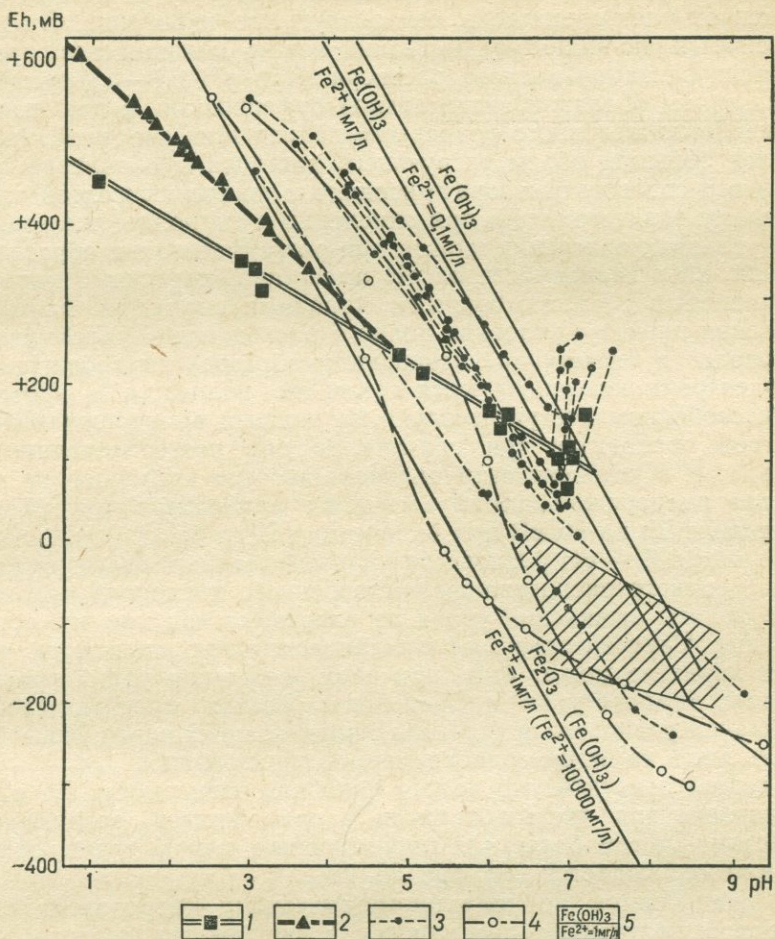


Рис. 27. Величины Eh—pH системы FeS₂ — водный раствор в различных условиях окисления.

1 — равновесие пиритов с водным раствором в условиях полного расходования растворенного кислорода (в герметично упакованных водонасыщенных порошках); 2 — изменения Eh—pH при разгерметизации образца пирита; 3 — результаты потенциметрического титрования содой в атмосфере CO₂ водных суспензий и фильтратов, полученных при выстаивании пиритов в дистиллированной воде пир свободном доступе воздуха; 4 — результаты аналогичного титрования, проведенного А. С. Евсеевой (Евсеева и Перельман, 1962); 5 — равновесие закисного железа с гидроксидами Fe(OH)₃; 6 — равновесие закисного железа с окислами — Fe₂O₃. Заштриховано — то же, что на рис. 24

гий наклон этих линий в наших опытах объясняется, видимо, тем, что содовый раствор, которым производилось титрование, вызывал некоторое окисление закисного железа, поскольку он не был освобожден от растворенного в нем воздушного кислорода. Этим же объясняется, по-видимому, и резкий излом большинства кривых при нейтрализации кислого раствора. При рН 6,8—6,9 суспензии и фильтраты обладали значительной буферностью и для изменения кислотнo-щелочного равновесия вблизи этих значений рН требовался большой объем титрующего раствора. Добавление азрированного содового раствора приводило к появлению желтой взвеси и резкому повышению E_h при окислении и гидролизе железа.

В условиях окисления пирита при разгерметизации образца изменение E_h в зависимости от рН имеет промежуточный характер по сравнению с рассмотренными крайними случаями. Если при окислении пирита в условиях полного расходования растворенного кислорода (в герметично упакованном образце) высвобождающиеся электроны компенсируются таким же количеством протонов, а при свободном доступе воздуха на каждый высвобождающийся электрон приходится три протона, то при разгерметизации образца, т. е. в условиях затрудненного доступа кислорода на каждые два высвобождающихся электрона приходится три протона (измерение E_h на 90 мВ при изменении рН на 1).

Значения E_h —рН равновесия пиритов с водным раствором в условиях полного расходования растворенного кислорода находятся выше полосы осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении. Следовательно, на выклинивании зон пластового окисления пирит не может быть причиной осаждения урана при нормальных температурах и давлениях. Тесная пространственная ассоциация уранового оруденения с пиритизацией пород может указывать лишь на их близодновременное образование.

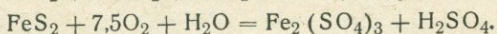
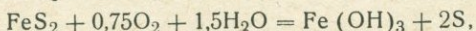
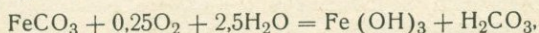
Следует отметить, что четкая линейная зависимость E_h от рН установлена для чистых пиритов, а для пиритов, загрязненных примесями, и тем более для пиритоносных пород, такой зависимости не наблюдается (см. рис. 26, 28).

В ряде опытов по потенциметрическому титрованию содой растворов, полученных при окислении пиритов на воздухе, установлены понижения E_h ниже тех, которые необходимы для осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении. Эти результаты согласуются с более ранними данными Л. С. Евсеевой, которые использованы ею при объяснении сущности процесса образования зоны вторичного обогащения на урано-сульфидных месторождениях. Рассматриваемый механизм предусматривает накопление закисного железа в кислой среде и последующую нейтрализацию кислого раствора без окисления закисного железа. Этот механизм приложим к некоторым условиям формирования цементационных руд урано-сульфидных месторождений в зоне насыщения бескислородными водами при поступлении кислых вод из зоны азрации, но он мало вероятен в гидрогеологических условиях фор-

мирования эпигенетических месторождений в напорных водоносных горизонтах.

Из других железосодержащих минералов, широко распространенных в осадочных породах, очень низкие значения Eh обуславливают отдельные разности сидеритов (табл. 26). Помимо этой их особенности следует обратить внимание на чрезвычайно легкую окисляемость сидеритов, особенно в порошке или во влажном образце, хранящемся на воздухе. Различие в степени окисленности глинистого сидерита выражалось, например, в изменении величин Eh от -300 до $+180$ мВ при $pH \sim 7$ за время хранения порошка на воздухе в течение 2 сут. По этой причине с целью получения воспроизводимых замеров Eh для сидеритов необходимо соблюдать одинаковые условия хранения образцов.

Легкая окисляемость сидеритов объясняется малой восстановительной емкостью. Для примера ниже приведено сравнение реакций окисления карбоната и дисульфида железа растворенным в воде кислородом:



Из рассмотрения этих реакций следует, что при окислении пирита в условиях полного расходования кислорода, как это происходит в герметично упакованных водонасыщенных пастах, для каждого моля пирита требуется в 3 раза больше кислорода, чем для каждого моля сидерита. В условиях же окисления пирита при свободном доступе кислорода, когда окисляется и вся сера до сульфата, это различие увеличивается в 15 раз.

Ничтожные величины произведений растворимости дисульфидов по сравнению с карбонатами железа в какой-то мере объясняют, почему сидериты обуславливают величины Eh более низкие, чем пириты. Однако если учитывать малую восстановительную емкость сидеритов, наблюдаемые очень низкие величины Eh трудно объяснить лишь активностью в растворе закисного железа. Для сидеритов осадочных пород весьма характерна закрытая пористость. Низкие значения Eh поэтому мы более склонны объяснить активностью тех восстановителей, которые окклюдируются в них и переходят в дистиллированную воду после вскрытия пор при некотором растворении раздробленных образцов. Если справедливо такое предположение, то измеренные величины Eh и pH осадочных сидеритов приближены к значениям этих параметров, которые имели место при образовании минералов.

Наиболее сильным восстановителем в среде образования сидеритов может быть водород, генерируемый в процессе преобразования органического вещества. Для проверки этого предположения в двух образцах осадочных сидеритов проведено определение содержания водорода. По данным анализа, выполненного в лаборатории геохимии газов ИГЕМ АН СССР микрометодом, водород обнаружен

Величины Eh—pH, создаваемые сидеритом

Номер образца	Сидерит	Eh, мВ	Продолжительность установления Eh, сут	pH
2366/11	Из линзовидного стяжения в песчанике с обильными растительными остатками	-300±10	10	6,9
	свежераздробленный образец	+50±10	10	7,1
	через 1 ч после дробления	+177	6	6,8
57/340	через 2 сут после дробления	-220	7	6,1
	Из прослоя в углистом алевролите (H ₂ =6 мл/кг)	-200±50	7	6,1
37/414	Из конкреции в углистом алевролите	-170±20	12	7,6
5366	Из линзовидного прослоя в тонком переслаивании песка и глины	-120±40	7	6,35
433/383	Из линзовидного прослоя в алевролите	+135	5	6,5
32/414	Красновато-серый, полуокисленный, из линзовидного прослоя в алевролите	+100±30	7	6,4
434/355	Желтовато-серый, пятнистый	-170±15	5	6,0
40/433	Серо-коричневый, однородный, из крупной линзы в алевролите	+150±30	3	6,2
34/433	Серый, с редкой сеткой кальцитовых прожилок	+150±10	1	7,0
25/433	Темно-серый, с кальцитизированными растительными остатками	+130±20	6	6,5
33/434	Буровато-серый	+90±20	10	6,5
987	Гидротермальный, из кварц-сульфидного прожилка			

в одном из образцов в количестве 6 мл/кг. Отсутствие водорода во втором образце, отличающемся более низким значением E_h , не гарантировано. Этот образец менее монолитен по сравнению с первым, в связи с чем водород мог улетучиться при выпиливании для анализа пластинки толщиной около 1 мм. Кроме того, малая навеска ($\sim 0,5$ г) также не дает полной уверенности в точности определения состава окклюдированного газа. Выполнить повторные анализы не представилось возможным. Более подробно роль газобразных восстановителей урана рассмотрена в гл. VIII.

Окислы и гидроокислы трехвалентного железа, естественно, обуславливают величины E_h выше тех, что создают пирит и сидерит. При этом гематит иногда оказывается инертным в окислительно-восстановительном отношении. В смеси пирита с гематитом (при объемных отношениях порошков минералов 1 : 1,5) $E_h + 150$ мВ при рН 5,8, т. е. устанавливаются примерно те же величины, что и в пастах чистых пиритов; в смеси пирита с лимонитом в том же объемном отношении $E_h + 400$ мВ при рН 6,4, т. е. величины, характерные для гидроокисла. По убыванию потенциалзадающей способности эти минералы образуют ряд: лимонит—пирит—гематит, что согласуется с уменьшением величин произведений растворимостей в ряду соответствующих соединений.

Из других железосодержащих минералов высокими положительными значениями E_h отличаются эпидоты — минералы, содержащие трехвалентное железо, а самые низкие значения E_h обеспечивают роговые обманки, обогащенные закисным железом. Глаукониты вызывают величины E_h от отрицательных до высоких положительных значений. При этом появление признаков окисления глауконитов, выражающихся в осветлении и пожелтении минералов, сопровождается повышением E_h и потерей химической активности в окислительно-восстановительном отношении.

Учитывая условность разделения пород на обогащенные и не обогащенные органическим веществом, в последнюю группу мы относим образцы без макроскопически и микроскопически видимых органических компонентов. В осадочных породах, не обогащенных органическим веществом, основными восстановителями до сих пор считались железосодержащие минералы и в первую очередь дисульфиды и карбонаты. В диаграмме, отражающей состояние равновесия водного раствора с этими породами (рис. 28), нетрудно заметить определенную аналогию с диаграммой для железосодержащих минералов (см. рис. 26). Породы с окисным железом (лимонитизированные и первично красноцветные) отличаются от пород с закисным железом (сероцветных) высокими положительными значениями E_h . Породы с точечной и пятнистой лимонитизацией и эпигенетически восстановленные породы с реликтами красноцветности или более ранней лимонитизации обуславливают в общем стационарные значения E_h , промежуточные между указанными крайними типами. При этом в породах с развивающейся лимонитизацией в целом устанавливаются более высокие значения E_h по сравне-

цах отличается крайней тонко-зернистостью, вплоть до ассоциации с мельниковитом (магнитным сульфидом). Сидеритизированные породы с низкими значениями Eh представляют собой линзовидные выделения глинистого сидерита. Вместе с тем в полосе осаждения урана из пластовых вод находятся и образцы, не содержащие ни пирита, ни сидерита.

6. СПЕЦИФИКА СВОЙСТВ ПОРОД НА УЧАСТКЕ С ПРЕИМУЩЕСТВЕННО КОФФИНитОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ

Коффинит (силикат четырехвалентного урана) широко проявлен на целом ряде урановых месторождений плато Колорадо (Хейнрих, 1962). А. Б. Халезов и Л. В. Воронкевич (1971) описали экзогенные эпигенетические концентрации урана в палеоруслах верхнепалеозойской красноцветной толщи. В описанном ими случае урановое оруденение локализуется в сероцветных глинистых алевролитах и песчаниках непосредственно у контакта с лимонитизированными слабо сцементированными песчаниками и песками. Рудная минерализация, представленная главным образом коффинитом и в меньшей степени настураном, тесно ассоциирует с дисульфидами железа. Для оруденения характерна прямая связь с кальцитизацией пород. В кальците отмечаются новообразования цеолита. Коффинит совместно с пиритом часто образуют макроконкреции и псевдоморфозы по обугленным растительным остаткам. Отмечается зональность в строении конкреций, выражающаяся в замещении их центральных частей пиритом, а периферии — коффинитом. Между пиритом и коффинитовой оторочкой встречается настуран.

Проведенные измерения величин Eh—pH химического равновесия водного раствора с рудоносными и вмещающими их породами (рис. 29) показали необычно высокую щелочность, отличающую этот участок от урановых месторождений с настуран-черниевой минерализацией. Подземные воды в источниках и скважинах на этом участке также отличаются повышенной щелочностью (pH ~ 8) при гидрокарбонатном магниево-кальциевом характере минерализации.

Сопоставление величин Eh—pH пород из верхнепалеозойских палеорусел с условиями осаждения урана из подземных вод при его восстановлении показывает, что некоторые разности рудовмещающих сероцветных отложений, причем именно те, что содержат рудную минерализацию, обладают восстановительной способностью по отношению к урану. Но в щелочной восстановительной обстановке аллювиальных отложений соединения урана с силикат-ионом обладают, по-видимому, меньшей растворимостью по сравнению с закисью урана. Именно в этом конкурирующем влиянии силикат-иона с гидроксидом в щелочной среде и проявляется специфика гидрогеохимических условий на участке с преобладанием коффинитовой минерализации.

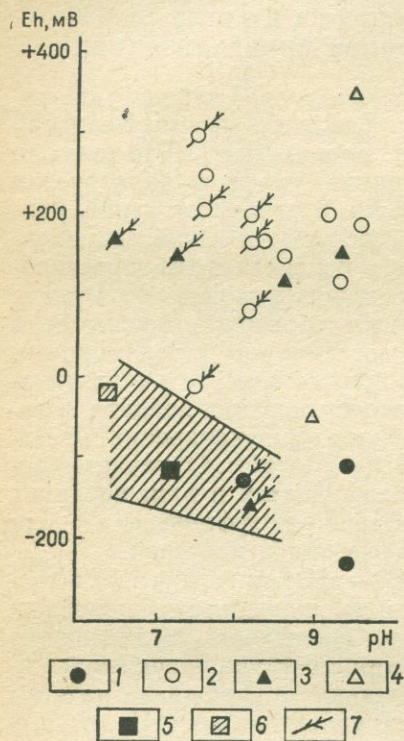
Полученные данные подтверждают теоретические представления и результаты экспериментов по синтезу коффинита, согласно

которым образование этого минерала следует ожидать в среде с повышенной щелочностью (Fuchs, Hoekstra, 1959). Распределение настурана в коффинитовых рудах согласуется с локальной неоднородностью кислотно-щелочного равновесия в восстановительной среде, при которой на фоне щелочных условий, создаваемых терригенной частью породы, вблизи растительных остатков создается относительное подкисление и соответственно происходит осаждение оксида, а не силиката четырехвалентного урана.

Проведенные исследования восстановительной способности пород позволили оценить относительную роль их отдельных компонентов в создании восстановительной обстановки. Эти исследования показали также, что взаимодействие ураноносных пластовых вод с водовмещающими породами может приводить к фор-

Рис. 29. Величины Eh—pH, создаваемые породами верхнепалеозойского аллювиального комплекса, содержащего коффинитовую минерализацию.

1 — песчаники сероцветные; 2 — пески, песчаники с признаками лимонитизации; 3 — глины, алевролиты сероцветные; 4 — глины, алевролиты с признаками лимонитизации; 5 — углестое включение с раковистым изломом (витрен); 6 — сажистое углестое включение (фюзен); 7 — образцы, обогащенные растительными остатками. Заштриховано — то же, что на рис. 24



мированию урановой минерализации не повсюду, а только в тех местах, где породы содержат восстановители урана. Неравномерность распределения восстановителей урана в породах может быть одной из причин локальности рудной минерализации на выклинивании зон пластового окисления.

Способностью восстанавливать уран обладают почти все виды твердых битуминозных образований, многие разности углей и обугленных растительных остатков, а также некоторые разновидности пород, не обогащенных органическим веществом. При этом разной восстановительной способностью могут обладать внешне одинаковые образцы пород. Оценка восстановительной способности по измеренным величинам Eh—pH раствора, химически равновесного с исследуемым образцом, позволяет опосредствовать свойства всей

совокупности содержащихся в нем восстановителей, в том числе и не диагностируемых обычными литолого-геохимическими методами. Поэтому изучение восстановительной способности пород по вышеизложенной методике может быть полезно при оценке перспектив ураноносности осадочных отложений на выклинивании зон пластового окисления.

Вещества, способные восстанавливать уран, могли находиться в бассейне седиментации (растительные остатки и т. п.), а также могли быть привнесены в уже сформированные породы (углеводороды нефтяного ряда и пр.). Однако и в том, и в другом случаях свойства этих веществ на выклинивании зон пластового окисления определяются не только их исходным составом и происхождением, но и главным образом свойствами, которые они приобрели в результате метаморфических и эпигенетических преобразований за время пребывания в породах. Так, хотя распределение углистых веществ в осадочных толщах контролируется фациями отложений, а распределение нефтяных бигумов — проницаемостью пород, а также дизъюнктивной и пликативной тектоникой, восстановительные свойства и тех и других зависят от положения в эпигенетической зональности пород и принадлежности к той или иной стадии эпигенетических изменений.

Результаты проведенных исследований обращают внимание на наличие в породах кроме твердых веществ, обладающих восстановительной способностью, также и легко летучих, но крайне сильных восстановителей урана. Это могут быть ингредиенты жидких и газообразных органических веществ, а также минеральные восстановители типа H_2S и H_2 , окклюдируемые в порах осадочных пород.

Следует отметить, что при всем разнообразии органических и минеральных восстановителей урана места локализации смолково-черниевого оруденения определяются той геологической ситуацией, при которой возникает возможность взаимодействия инфильтрационных ураноносных вод с восстановителями урана в водном горизонте.

**СООТНОШЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА
ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, ПРОТЕКАЮЩИХ С ИЗМЕНЕНИЕМ
И БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ**

Влияние органического вещества на миграцию урана в подземных водах не ограничивается только восстановительной ролью. Известна способность отдельных компонентов гидрофобных органических веществ экстрагировать уран из раствора.

Твердые органические вещества способны извлекать уран по механизму электростатической адсорбции, а также образовывать в определенных условиях нерастворимые уранил-органические соединения и т. п.

Кроме того, известен большой ряд так называемых вторичных урановых минералов в виде сложных ванадатов, фосфатов, арсенатов, силикатов и других соединений уранила, распространенных главным образом в зонах окисления урановых месторождений. По этой причине соотношения процессов извлечения урана из раствора при восстановлении данного элемента и без изменения его валентного состояния требуют специального рассмотрения.

В большинстве работ, касающихся взаимодействия ураноносных растворов с горючими ископаемыми — торфами, углями, битуминозными образованиями, обычно разделяют явления сорбции и восстановления урана органическими веществами. Характерно при этом, что в тех случаях, когда применяются лабораторно-экспериментальные методы исследования, авторы отдают предпочтение сорбционному механизму, в то время как при использовании геолого-геохимических методов обращается внимание на большую роль окислительно-восстановительных реакций. Помимо различий в методических подходах причиной неоднозначной трактовки механизма взаимодействия ураноносных растворов с органическими веществами является также отсутствие строгих критериев отличия хемосорбционных процессов от гетерогенных химических реакций. Здесь мы имеем дело с обычной трудностью, возникающей при проведении каких-либо природных границ. Граница между гетерогенной химической реакцией и хемосорбцией также неуловима, как граница между органической и неорганической химией и т. п. Поэтому необходима или договоренность о формальном проведении такой границы, или введение понятия о промежуточных процессах и реакциях.

Разные авторы вкладывают в разной степени широкое понятие в термин «сорбция» (Раковский, 1939; Рачинский, 1964; Сенявин, 1965 и др.). При широком толковании термина «сорбция» как распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами — жидкими, жидкой и твердой и т. п., к сорбционному механизму можно свести по существу все эпигенетическое минералообразование. В водонесном горизонте при фильтрации пластовой воды оно во многом подобно осадочной хроматографии, при которой в сорбционной колонке возникают обособленные химические соединения. Эпигенетическое минералообразование может быть описано теми же уравнениями динамики процесса, что и стационарный процесс окислительно-восстановительного взаимодействия, и одинаковыми уравнениями химических равновесий. В данном случае важно отделить накопление урана при его восстановлении под влиянием органических веществ от его осаждения без изменения валентного состояния, поскольку последнее может происходить в иных условиях. Именно этот признак здесь положен в основу разделения сорбционного и восстановительного механизма осаждения урана из раствора.

По данным Дж. Мура (Moore, 1954), заметная сорбция урана на самых различных природных сорбентах происходит лишь при рН раствора меньше 7,5. С. М. Манская и др. (1956) установили, что из растворов сернокислого уранила наибольшее количество урана осаждается гуминовыми кислотами при рН от 4 до 5, а фульвокислотами — в близнеутральной области. Из карбонатных растворов наибольшее количество урана связывается фульвокислотами при рН 6—6,6. При возрастании рН до 7—9 или при его понижении до 5—2,5 количество урана, связанного с фульвокислотами, уменьшается. По данным А. Салаи (1959, Szalay, 1963), уранил из азотнокислого раствора хорошо фиксируется торфом в интервале рН от 3 до 7 путем катионного обмена с гуминовыми кислотами. В результате экспериментальных исследований И. Е. Старики и др. (1958) установлено, что сорбция урана стеклом, гидроокислами железа, а по данным Е. В. Рожковой и др. («Роль...», 1959) также и углями, гуминовой кислотой и т. п., происходит в слабокислой среде в интервале рН примерно от 4,2 до 6,5, с максимумом ее проявления при рН от 4,5 до 6 (рис. 30). Это явление они объясняют разными знаками зарядов и величинами электрокинетических потенциалов ионов и сорбентов, т. е. механизмом электростатической адсорбции.

А. Салаи (1959), Е. В. Рожкова и др. («Роль...», 1959) обратили внимание на то, что сорбция урана органическим веществом улучшается в среде, обедненной кислородом воздуха, а А. В. Коченов и С. Д. Расулова (1971) установили такое же явление в сероводородной среде. П. А. Андреев и А. П. Чумаченко (1964) привели результаты экспериментов, согласно которым извлечение урана компонентами торфа происходит без существенного понижения окислительно-восстановительного потенциала раствора, что

трактуются ими как восстановление на поверхности твердой фазы внутри уран-органических комплексов с участием спиртовых карбонильных и карбоксильных групп. А. К. Лисициным (1960) была показана способность нефтей извлекать уран из подземных вод, увеличивающаяся с ростом степени окисленности нефтей. На этом вопросе мы еще остановимся ниже. Здесь же уместно повторить, что электростатическая сорбция урана и образование нераствори-

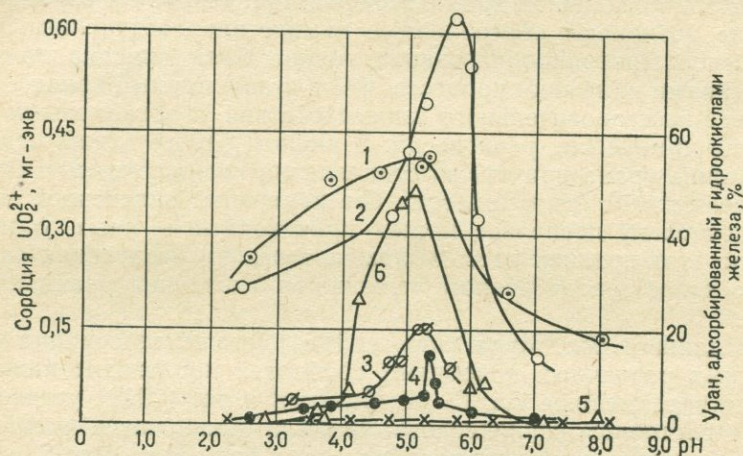


Рис. 30. Зависимость сорбции урана от pH растворов.

1 — бурый уголь; 2 — бурый уголь окисленный, освобожденный от гуминовой кислоты; 3 — гуминовая кислота; 4 — бурый уголь окисленный; 5 — коксовый уголь; 6 — гидроокислы железа в карбонатной среде [1—5 по Е. В. Рожковой и др. («Роль...», 1959), 6 — по И. Е. Старьку и др., 1958]

мых уранилорганических соединений согласно результатам вышеизложенных экспериментальных исследований протекает в интервале pH от 4 до 6,5, с максимумом проявления при pH 4,5—6,0. Характерно, что в этой же среде максимально проявляются и коллоидные свойства урана (см. гл. III). Осаждение урана из подземных вод в результате его восстановления, как показано в гл. IV, начинается при Eh от +25 до —150 мВ (pH 6,5) и примерно от —100 до —200 мВ (pH 8,5). Следовательно, по величине pH, создаваемой определенным веществом, можно оценить его сорбционные свойства, а по величине Eh — восстановительную способность в условиях химического равновесия с подземными водами.

1. СОРБЦИОННАЯ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОРФОВ

Измерения величин Eh торфов в их естественном залегании малопродуктивны в связи с длительностью установления равновесного потенциала на электродах из толстой платиновой проволоки. Сопоставление результатов измерений Eh и pH торфов в ес-

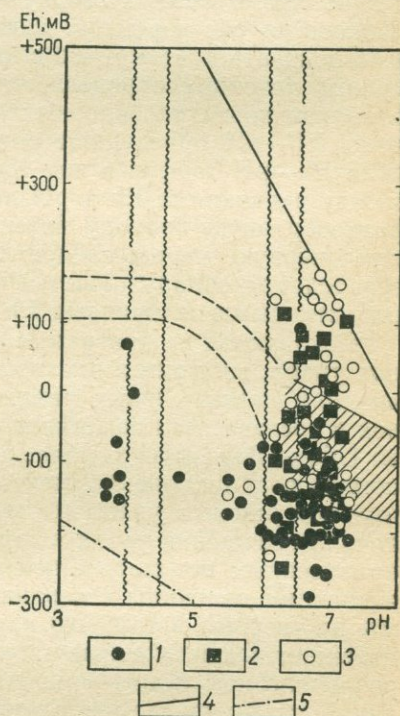
тестивном залегании, в тех случаях когда имелась возможность оставить электроды на сутки, и в герметично упакованных образцах показало удовлетворительную их сходимость.

Измерения Eh и pH приводили поэтому как в естественном залегании отложений, так и в герметично упакованных образцах, отобранных в стеклянные банки и трубки из специально пройденных шурфов и скважин. Банки и трубки закрывали резиновыми пробками, оборудованными соответствующими электродами и резиновыми амортизаторами, как и для измерения Eh и pH в образцах горных пород. Дополнительного увлажнения образцов при этом не требовалось, поскольку торф насыщен природной водой.

Сводные данные измерений величин Eh—pH торфов в их естественном залегании и в образцах показаны на рис. 31. Низинные торфа — тростниково-осоковые, осоковые, древесно-осоковые и древесные — обуславливают ве-

Рис. 31. Диаграмма условий сорбции и восстановления урана в торфяниках.

1 — торф; 2 — минеральные прослойки в торфе; 3 — воды торфяных болот и заболоченных почв; 4 — равновесие закисного железа [$Fe^{2+}=0,1$ мг/л] с гидроокислом; 5 — равновесие газообразного водорода ($P_{H_2} = 1,013$ бар) с водой. Вертикальные волнистые линии — интервал pH сорбции урана из водного раствора (прерывистые линии — общий интервал сорбции, сплошные линии — максимум проявления сорбции). Заштриховано — интервал Eh—pH осаждения урана из подземных вод при его восстановлении. Пунктирные линии ограничивают теоретические пределы осаждения урана при его восстановлении в кислой среде



личины pH в интервале от 5,5 до 7,3 при величинах Eh от +100 до -300 мВ. Определенной зависимости ураноносности торфов от измеренных величин Eh и pH не наблюдается. Близкие значения этих параметров имеют торфа, обогащенные ураном до 10^{-3} — $10^{-1}\%$, а также торфа с содержаниями урана, снижающимися до $10^{-5}\%$. Верховые торфяники, естественно, обедненные ураном до 10^{-5} — $10^{-6}\%$, отличаются пониженными величинами pH (до 4 и ниже) и значениями Eh от величин, близких к нулю, до -150 мВ.

Следует отметить, что полученные пределы не ограничивают поле Eh—pH торфов. Согласно Л. Баас Бекингу и др. (1963), в водах торфяных болот величины Eh могут быть примерно от +700 до -400 мВ при pH от 3 до 8,5.

Приведенные на рис. 31 результаты измерений Eh—pH торфов и вод, отобранных из торфяников и заболоченных участков, в общем согласуются с данными Л. Баас Бекинга и др. (1963). Вместе с тем результаты измерений величин Eh—pH образцов верхового торфа расширяют поле кислых торфяных болот до отрицательных величин Eh, которые указанными авторами не отмечались.

На диаграмме, приведенной на рис. 31, поле величин Eh—pH торфяников и заболоченных лугов снизу ограничено линией, параллельной нижней границе термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза, а сверху — линией, параллельной уравнениям равновесия растворенного закисного железа с гидроокислом. Можно полагать поэтому, что в наиболее восстановленных торфах ведущим потенциалопределяющим компонентом является водород, а вблизи контакта болотных почв с воздушной атмосферой величины Eh—pH определяют окисление и гидролиз железа. Внутри поля Eh—pH торфов и вод торфяников четкой взаимозависимости между величинами Eh и pH не обнаруживается, что указывает на разнообразную природу потенциалзадающих компонентов. Среди них в первую очередь следует отметить сульфидную серу, поскольку сероводород обнаруживается почти во всех низинных торфах с отрицательными величинами Eh.

Показанная на диаграмме (см. рис. 31) полоса Eh—pH осаждения урана из подземных вод при его восстановлении отражает влияние максимальных различий химического состава подземных вод и состава осаждающихся окислов, который изменяется от UO_2 до $UO_{2.25}$. Вариации химического состава вод торфяников и питающих их вод, несомненно, меньше общих различий в составе подземных вод районов урановых месторождений. Поэтому интервал Eh начала осаждения урана в торфяниках при его восстановлении уже приведенных пределов значений и по имеющимся данным имеет численные величины в верхней половине этого интервала. Однако мы не уверены в том, что изученный нами набор вод торфяников отражает все возможные вариации их химического состава. Это не позволило нам сузить приведенный выше общий интервал до значений, устанавливаемых в торфяниках, и он дан поэтому с определенной долей завышения.

Интервал pH от 6,5 до 8,5 охватывает наиболее распространенные подземные воды. Преимущественно такие воды участвуют и в минеральном питании низинных торфяников. Приповерхностные подземные воды с $pH < 6,5$ (не на сульфидных месторождениях), как правило, не содержат урана, что связано с особенностями формирования их химического состава в условиях весьма интенсивного водообмена и плохого контакта с коренными породами. Обычно это ультрапресные воды с содержаниями урана 10^{-8} — 10^{-7} г/л.

Если же представить себе, что такие воды содержат уран в концентрациях $3 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ г/л, то расчетный интервал величин Eh начала осаждения этого элемента при его восстановлении составит от +164 до +104 мВ при $pH < 5,2$. При $pH > 5,2$, т. е. при переходе

из поля устойчивости уранил-иона в поле устойчивости гидроксидных комплексов, потенциал равновесия с окислами урана понижается. На диаграмме (см. рис. 31) эта теоретическая полоса осаждения урана из кислых вод показана прерывистыми линиями.

Из сопоставления результатов измерений величин $Eh-pH$ в торфяниках с интервалом Eh осаждения урана из подземных вод при его восстановлении и интервалом pH сорбции урана следует, что в подавляющем большинстве случаев условия для фиксации урана торфом достаточны. Только данные по образцам болотных почв, отдельных минеральных прослоев в торфе, обедненных органическим веществом, и пробам воды, отобранным с поверхности заболоченных участков, находятся выше полосы восстановления урана. Эти наиболее окисленные образцы отличаются близкой нейтральной средой, в которой ослаблена и сорбция урана. Во всех образцах торфа условия для восстановления урана достаточны, тогда как интервал его существенной сорбции характерен лишь для небольшой части низинных болот северной гумидной зоны. Способность восстанавливать уран торфа сохраняют и в условиях, при которых их сорбционная способность ослабевает (в нейтральных и кислых средах). Возможны условия, при которых уран за счет диффузии из коренных пород может поступать в кислые верховые болота атмосферного питания. Обогащение подошвы торфяных залежей ураном здесь может происходить во всех случаях, а не только при изменении физико-химических свойств торфа в сторону нейтрализации его кислотных свойств. Еще более существенно значение восстановительных условий для накопления урана в торфах с величинами pH , приближающимися к 7 и даже превышающими это значение. Именно такие условия возникают при особенно интенсивном минеральном питании низинных торфяников ураноносными водами коренных пород. Следовательно, восстановительные условия торфяников для осаждения в них урана более универсальны, чем сорбционная способность торфов.

Оценка сорбционной и восстановительной способности торфов путем измерения величин $Eh-pH$ равновесных растворов подразумевает установившееся химическое равновесие водного раствора с торфом. Вследствие активизации динамики подземных вод при проходке дренажных траншей, а также окисления при отборе аэрированных проб в шурфах и других выработках, химическое равновесие раствора с торфом нарушается в сторону возрастания степени окисленности гидрогеохимической среды под влиянием кислорода воздуха. Не удивительно поэтому, что содержание урана в водах торфяников часто выше того, которое должно было бы быть, судя по их химическому равновесию с отложениями в естественных условиях. По этой же причине ураноносные торфяники часто проявляют себя как гидрохимические аномалии по урану. Легкая окисляемость урана кислородом воздуха и влияние кинетических факторов на результаты экспериментов по осаждению урана из раствора часто недоучитываются, и эти обстоятельства, по нашему мнению,

являются, по-видимому, причинами того, что при экспериментальных исследованиях большое значение придается сорбционным процессам и недостаточное — окислительно-восстановительным реакциям.

В экспериментах по осаждению урана восстановлением в растворе остаточные концентрации оказываются не ниже $1 \cdot 10^{-5}$ г/л, в то время как в экспериментах по восстановлению урана в присутствии твердой фазы, особенно при ее взбалтывании или при фильтрации раствора через колонку с восстановителем они могут приближаться к аналитическому нулю. Причиной заметных остаточных концентраций урана в растворе помимо неполноты восстановления является также их завышение вследствие захвата в анализируемую аликвоту коллоидной взвеси восстановленного урана. При осаждении урана из природных вод с низкими исходными концентрациями образующийся осадок ничтожно мал и большая часть его распределяется по всему объему в виде тонкой коллоидной взвеси. Здесь уместно напомнить, что в технологических процессах восстановления урана для ускорения используются катализаторы, в том числе добавки кристаллической двуокиси урана (Зоговик, 1971). Хотя окислительно-восстановительные реакции с участием урана обратимы, при нормальных температурах и давлениях восстановление протекает относительно медленно. Поэтому помимо катализаторов для ускорения реакции применяют повышенные температуры и давления. Насколько существенно влияние времени взаимодействия на полноту осаждения урана из природных вод, можно судить по данным, приведенным в табл. 27.

Судя по данным табл. 27, установление химического равновесия подземных вод с торфом после герметизации образцов сопровождалось резким понижением Eh до низких отрицательных значений. В образцах древесно-осокового и осокового торфов снижение Eh сопровождалось одновременным понижением рН от 7,75—7,8 до 6,8—6,3. В тростниково-осоковом торфе и в торфе с минеральной примесью серого ила снижения рН при понижении Eh не наблюдалось, наоборот, заметно некоторое повышение рН — от 6,8—7,1 до 7,2—7,3. В трех образцах из четырех в конце опыта обнаружен сероводород. Причем сероводород появился и в водах, которые изначально его не содержали. Вместе с тем в пробе древесно-осокового торфа отрицательные величины Eh обусловлены бессероводородным раствором.

За три месяца установления химического равновесия количество урана в воде с исходным содержанием $1,3 \cdot 10^{-4}$ г/л уменьшилось до $2 \cdot 10^{-5}$ г/л, т. е. почти на 85%, а в воде с исходным содержанием $3—4 \cdot 10^{-5}$ г/л весь уран остался в растворе, но половина его перешла в форму гидрофобных уран-органических соединений. За полтора года установления химического равновесия уран практически весь перешел в осадок, причем полное осаждение до остаточных концентраций меньше $1 \cdot 10^{-6}$ г/л произошло из воды с исходным содержанием урана $8—9 \cdot 10^{-4}$ г/л, а в пробе с исходным содержанием $1 \cdot 10^{-5}$ г/л остаточная концентрация составила $4 \cdot 10^{-6}$ г/л

Результаты экспериментов по установлению химического равновесия водных растворов с торфами

Торф	Исходный раствор				Продолжительность установления равновесия	Раствор в конце опыта				Уран, осаждаемый из раствора, %
	Формула химического состава	pH	Eh, мВ	U, г/л		pH	Eh, мВ	Характерные компоненты состава, м/г	U, г/л	
Древесно-осоковый зольность 11,7% U в золе — 3·10 ⁻² % U в торфе — 3·10 ⁻³ %	M _{2,2} ^{0,07} $\frac{\text{Cl}52\text{SO}_440}{\text{Na}65\text{Ca}27}$	7,75	Не опр. (есть O ₂ св)	1,3·10 ⁻⁴	101 день	6,3	-150	FeII = 1 ∑ CO ₂ = 113 H ₂ S — нет	2·10 ⁻⁵ U _{орг} нет	84
Осоковый зольность 14,6% U в золе — 1,4 — 2· 10 ⁻³ % U в торфе — 2 — 3· 10 ⁻⁴ %	M _{0,79} ^{0,02} $\frac{\text{HCO}_340\text{SO}_433\text{Cl}27}{\text{Na}56\text{Ca}35}$	7,8	Не опр.	3—4·10 ⁻⁵	101 день	6,8	-215	FeII — нет ∑ CO ₂ = 195 ∑ H ₂ S = 6,8	4·10 ⁻⁵ U _{орг} 2·10 ⁻⁵	0 0
Тростниково-осоковый (обрывки растительности и тонкая взвесь)	M _{0,6} ^{0,016} $\frac{\text{HCO}_388\text{Cl}10}{\text{Ca}51\text{Na}29\text{Mg}21}$	7,1	-82	8—9·10 ⁻⁴	1,5 года	7,2	-183	∑ H ₂ S = 3,4	1·10 ⁻⁶	100
Тростниковый (обрывки корней и серый ил)	M _{0,6} ^{0,017} $\frac{\text{HCO}_358\text{SO}_429\text{Cl}13}{\text{Ca}44\text{Na}29\text{Hg}27}$	6,8	+130	1·10 ⁻⁵	1,5 года	7,3	-135	∑ H ₂ S = 6,1	4·10 ⁻⁶ U _{орг} нет	60

(уран, не экстрагируемый органическими растворителями). Если в пробах с трехмесячным установлением равновесия некоторое подкисление раствора дает основание предполагать протекание сопутствующей восстановлению сорбции, то при выстаивании герметично упакованных проб в течение 1,5 лет осаждение урана произошло в среде с $pH > 7$, т. е. в условиях, мало благоприятных для сорбции.

Большой объем экспериментальных исследований по осаждению урана из природных вод выполнен А. В. Коченовым и С. Д. Расуловой (1971). Судя по результатам их экспериментов (рис. 32) и данных по кинетике восстановления урана и возможности образования его коллоидных осадков, восстановительная среда торфяников неблагоприятна для нахождения урана в растворе. Ими же установлены принципиально разные коэффициенты распределения урана (отношения содержаний в твердой фазе к содержанию в равновесном растворе) при осадкообразовании в аэробной и анаэробной средах. В последней торфяники выделяются как природные

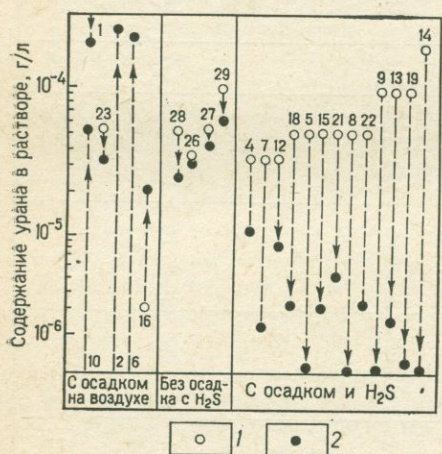


Рис. 32. Результаты опытов по осаждению урана из природных вод в различных условиях среды (по А. В. Коченову и С. Д. Расуловой).

1 — начальное содержание в воде; 2 — равновесное содержание в воде (в конце опыта); цифры — номера опытов

образования с самыми благоприятными условиями для извлечения урана из раствора. Коэффициенты распределения урана в них достигают 10^4 — 10^5 , тогда как в аэробных условиях седиментации они находятся в пределах $2 \cdot 10^2$ — $2 \cdot 10^3$.

Обогащение торфов ураном эти авторы объясняют сочетанием благоприятных факторов — обилие гумуса с хорошими сорбционными свойствами, пониженные значения pH и отрицательные величины Eh . В отличие от А. К. Лисицина и др. («Условия...», 1967), они считают восстановительные условия в торфяниках не определяющим, а подчиненным фактором при накоплении урана в торфе. В подтверждение этого положения в указанной работе содержится ссылка на результаты расчетных определений Eh равновесия растворенного урана с $U(OH)_4$, которые, по данным этих авторов, колеблются в пределах от -230 до -360 мВ, т. е. полученные величины Eh ниже, чем в торфяниках. Проверка показала, что А. В. Коченовым и С. Д. Расуловой при расчетах использованы несогласованные между собой константы химических равновесий, что и привело к столь резким занижениям равновесных величин окис-

лительно-восстановительного потенциала. Как показано выше (см. рис. 31), даже для более широких вариаций химического состава подземных вод, чем наблюдаются в торфяниках, и при осаждении не только двуокиси урана, но и термодинамически менее устойчивого продукта восстановления — $U_4O_9(UO_{2,25})$, требующего большего снижения Eh , чем двуокись, величины равновесных потенциалов не опускаются ниже $-50 \div -200$ мВ. В изученных торфяниках величины Eh равновесия растворенного урана с осадками окислов ряда $UO_2-UO_{2,25}$ находятся в пределах от 0 до -100 мВ, что значительно выше тех значений, которые обычно устанавливаются в торфе.

В упомянутой выше работе роль восстановительных условий для осаждения урана в торфяниках сводится к разрушению уранил-карбонатных комплексов; последнее наряду с пониженными значениями рН способствует сорбции урана на поверхности сорбента, с последующим выделением твердой фазы гидроокислов четырехвалентного урана. Очевидно, что в такой формулировке имеется определенная незаконченность мысли, затрудняющая понимание существа различия между восстановлением и сорбцией. Если восстановительные условия приводят к разрушению уранилкарбонатных комплексов, то необходимо пояснить, что же препятствует гидролизу и осаждению четырехвалентного урана в близонейтральной и слабокислой среде торфяников. Ведь разрушение уранил-карбонатных комплексов в восстановительной среде необходимо и достаточно для осаждения урана из раствора.

Из результатов всех экспериментов и натуральных наблюдений следует, что восстановительные условия всегда менее благоприятны для нахождения урана в растворе, чем окислительные. Другое дело, что скорость осаждения урана в восстановительной среде увеличивается при наличии сорбентов, центров кристаллизации и т. п. Не исключены также возможность образования метастабильных уран-органических соединений и другие явления, осложняющие механизм образования наиболее устойчивых нерастворимых продуктов восстановления урана. Но слишком велики различия в поведении шести- и четырехвалентного урана, чтобы считать влияние этих факторов второстепенным, даже в среде с обилием органических соединений сложного состава, которая характерна для торфяников. Поэтому представляется более правильным считать, что сорбция урана в слабокислой среде является дополнительным фактором его осаждения на фоне более общего и определяющего значения восстановительной обстановки торфяных залежей.

Чисто сорбционное накопление урана в торфе вероятнее всего можно ожидать в небольших проточных торфяниках и болотных мочажинах при недостаточном времени для установления окислительно-восстановительного равновесия между болотными отложениями и фильтрующимся раствором. Правда, в условиях интенсивного минерального питания подземными водами следует ожидать нейтрализацию кислотных свойств торфа щелочными и щелочнозе-

мельными катионами химического состава подземных вод, вследствие чего среда в торфе должна становиться близнейтральной и мало благоприятной для сорбции. Поэтому в природных условиях возможности чисто сорбционного накопления урана в торфе должны улучшаться при относительном обогащении ионно-солевого состава вод ураном, например при питании заболоченных участков водными потоками рассеяния урановой минерализации в коренных породах.

2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ И УСЛОВИЯ СОХРАНЕНИЯ РУДОНОСНЫХ ТОРФЯНИКОВ

Торфяные месторождения неравномерно распределены по земной поверхности. В южном полушарии почти не имеется торфяников, в северном они занимают значительную площадь и приурочены к умеренной полосе континентов Европы, Азии и Северной Америки. По данным М. Н. Никонова (1956), суммарная площадь всех торфяных залежей 1200 тыс. км². Это составляет около 0,8% от площади всей суши.

Большая часть мировых запасов торфа приходится на долю верховых торфяников, зольные элементы которых поступают главным образом из атмосферы (Тюремнов, 1949; Пичугин, 1953). Вследствие этого уран в верховых торфяниках, естественно, не может накопиться до значительных концентраций.

Низинные торфяники, перспективные на обнаружение в них урановых аккумуляций, более характерны для мало увлажненных лесостепной и степной зон, хотя распространены также и в лесной зоне. По данным Ц. И. Минкиной (1956), в лесостепной и степной зонах низинные торфяники составляют в среднем 94% от их общего количества и 96% площади заболоченных земель. Обычно они имеют небольшие размеры. Крупные низинные торфяники распространены лишь в долинах стока и в староречьях больших рек. Средние глубины низинных торфяников в большинстве случаев не превышают 1,5 м, хотя максимальные глубины могут достигать 10—12 м.

Гидрогеохимические условия накопления урана в низинных старичных торфяниках на равнинах в общем улучшаются в южном направлении в соответствии с возрастанием фоновых содержаний урана в водах. По этой причине в горных районах аридных областей вероятность обнаружения ураноносных торфяников больше в заторфованных участках долин низких гор и в предгорьях.

Таким образом, в региональном плане условия для торфообразования и накопления в торфяниках урана противоположны. Поэтому ураноносность торфов явление не повсеместное, а локальное, возникающее при благоприятном сочетании обычно взаимоисключающих факторов.

В аридных областях с повышенными фоновыми содержаниями урана в водах заторфованность участков — азональное явление. За-

болоченные территории в аридных областях чаще всего возникают в долинах транзитных рек и в озерных котловинах, где поэтому и встречаются ураноносные торфяники. В районах с гумидным климатом ураноносные торфяники, как правило, находятся вблизи источников урана в коренных породах. Чаще всего ураноносные торфяники должны встречаться в лесостепной зоне, где еще сохраняется довольно большая площадь заторфованных земель, а фоновые содержания урана в грунтовых водах становятся достаточными для накопления высоких концентраций урана в торфе за время существования торфяных залежей.

Рудоносные торфа, как выше отмечено, могут формироваться только при непосредственном контакте торфов с проницаемыми вмещающими породами, содержащими ураноносные воды. По этой причине в торфах, залегающих на глинистом плотике вмещающих отложений, условия для уранонакопления неблагоприятны, и урановая минерализация в них не может достигнуть значительных концентраций. Вместе с тем залегание торфов, хотя бы частичное, на проницаемых отложениях создает малоблагоприятные условия для их сохранения в недрах и превращения в лигниты и угли. Длительное воздействие подземных вод, обладающих окислительными свойствами, в конечном итоге может привести к полному биохимическому окислению торфов и их разрушению. Поэтому условия, наиболее благоприятные для накопления урана в торфах, не способствуют дальнейшему сохранению торфов.

Для сохранения ураноносных торфов от полного окисления необходимо изменение гидрогеологической обстановки, приводящее к прекращению их минерального питания подземными водами и сопутствующего биохимического окисления. Сохранению ураноносных торфяников чаще всего благоприятствует их региональное перекрытие глинистыми водонепроницаемыми породами, изменяющими всю гидрогеологическую ситуацию. Можно полагать поэтому, что ураноносные торфяники представляют собой геологически эфемерные образования, которые могут сохраниться и перейти в лигнит и уголь в «статистически» редких случаях.

3. СООТНОШЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И СОРБЦИИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ УРАНА УГЛЯМИ

Генетическое родство торфов и углей определяет элементы сходства их химического состава и близкую аналогию в процессах извлечения урана из раствора. Хорошо известна сорбционная способность углей. По данным Дж. Мура (Moore, 1954), Е. В. Рожковой и др. («Роль...», 1959), максимальной сорбционной способностью обладает бурый уголь и переходный к каменному. Выше было показано (см. гл. V), что угли могут обеспечивать также и восстановительную обстановку для урана. Угли несколько отличаются от торфов по окислительно-восстановительным и кислотно-щелочным свойствам, что вызывает необходимость их отдельного рассмотрения и сравнения.

В опытах по установлению химического равновесия водного раствора с образцами углей (табл. 28) обнаружилась картина, подобная той, что наблюдалась в опытах с торфами, но со специфическими отличиями.

После герметизации угольных суспензий в первые сутки наблюдалось выдавливание пробок с электродами и высачивание раствора по контактам стекла с резиной. Поэтому на другой день пробы были вскрыты и вновь упакованы. При вскрытии проб и их перемешивании происходило интенсивное выделение газа, улучшавшего горение спички над раствором. Возможно, что эта дегазация углей послужила одной из причин отличия значений E_h — pH растворов в конце опытов от величин этих параметров, измеренных в исходных образцах углей.

В процессе установления химического равновесия после герметизации образцов угли с преобладанием витреновых компонентов обусловили отрицательные величины E_h , а преимущественно фюзеновые угли — положительные, при некотором понижении величин pH во всех образцах. В отличие от торфов в растворах не появились ни сероводород, ни закисное железо. Содержание урана в растворах после герметизации образцов уменьшилось. Однако степень снижения концентраций урана различна, в зависимости от времени установления равновесия и величин pH и E_h растворов в конце опытов. Максимальное уменьшение содержаний урана до $2 \cdot 10^{-6}$ г/л наблюдалось в среде с самой низкой величиной E_h — 115 мВ при pH 7,1 через 381 день. За это же время в среде с E_h + 140 мВ при pH 7,2 остаточная концентрация урана составила $1,5 \cdot 10^{-5}$ г/л. За 76—77 дней установления химического равновесия такая же остаточная концентрация урана ($1,5 \cdot 10^{-5}$) установлена в среде с E_h — 95 мВ при pH 6,2, в то время как в среде с E_h + 130 мВ при pH пониженном до 5,2 она составила $6 \cdot 10^{-6}$ г/л против исходного содержания $3 \cdot 10^{-5}$ г/л. Таким образом, в первое время установления химического равновесия основное влияние на снижение концентрации урана в растворе оказывает величина pH , а в дальнейшем в качестве определяющего фактора выступает величина E_h , что в общем согласуется с ранее описанными опытами по осаждению урана торфами.

Взаимосвязь величин E_h и pH у углей более четкая, чем у торфов. Если в торфах тенденция к линейной взаимозависимости E_h и pH различна для крайних восстановленных и окислительных разностей (см. рис. 31), то для углей в целом можно написать уравнение: $E_h = (0,54 - 0,84) - 0,12 pH$ (см. рис. 28). Приведенный интервал стандартных потенциалов ($E^0 = 0,54 - 0,84$) в минерализованных углях (пиритизированных и карбонатизированных) повышается до +1,1 В. Широкий интервал стандартных потенциалов отражает различия в вещественном составе углей, однако одинаковая тенденция к изменению E_h на 120 мВ при изменении pH на единицу указывает на общий механизм их окислительно-восстановительного взаимодействия.

Результаты экспериментов по установлению химического равновесия водных растворов с углями
(весовое отношение раствора и угля 5 : 1)

Уголь	Исходный раствор			Продолжительность установления равновесия, сут	Раствор в конце опыта				Уран, осаждаемый из раствора, %
	Формула химического состава	pH	U, г/л		pH	Eh, мВ	Характерные компоненты состава, мг/л	U, г/л *	
№ 1066-Т. Фюзено-витреновый зольность 10,8% U в золе — $1 \cdot 10^{-2}\%$ U в угле — $1 \cdot 10^{-3}\%$ Eh — 130 мВ, pH 6,8	$M_{1,55}^{0,045}$ $\frac{SO_4 62CI 26HCO_3 11}{Na 87Ca 13}$	7,7	$6 \cdot 10^{-5}$	77	6,2	-95 ± 10	Fe — нет H ₂ S — нет $\sum CO_2 = 158$ Окисляемость в O ₂ = 115	$1,5 \cdot 10^{-5}$	75
№ 38-А. Фюзеновый зольность 6,8% U в золе — $2 \cdot 10^{-3}\%$ U в угле — $1 \cdot 10^{-4}\%$ Eh +85 мВ, pH 5,6	$M_{0,79}^{0,02}$ $\frac{SO_4 60CI 26HCO_3 13}{Na 87Ca 13}$	7,7	$3 \cdot 10^{-5}$	76	5,2	$+130 \pm 10$	Fe — нет H ₂ S — нет $\sum CO_2 = 712$ Окисляемость в O ₂ = 296	$6 \cdot 10^{-6}$	80
№ 366. Витреновый с примесью фюзенового U в угле — $6 \cdot 10^{-4}\%$ Eh 200 мВ, pH 7,0	$M_{1,55}^{0,045}$ $\frac{SO_4 62CI 26HCO_3 11}{Na 87Ca 13}$	7,7	$6 \cdot 10^{-5}$	381	7,1	-115	Fe — нет H ₂ S — нет $\sum CO_2 = 54$	$2 \cdot 10^{-6}$	97
№ 2466/1. Фюзеновый с примесью витренового U в угле — $4 \cdot 10^{-4}\%$ Eh —150 мВ, pH 7,5	То же	7,7	$6 \cdot 10^{-5}$	381	7,2	+140	Fe — нет H ₂ S — нет $\sum CO_2 = 170$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	75

* Органическими растворителями не экстрагируется.

Из результатов исследований форм нахождения урана в углях и угленосных породах следует, что он может присутствовать в них в виде настурана и урановых черней, гуматов уранила и других уран-органических соединений, а также в неопределенной сорбированной форме.

Отмечается, что обычно большая часть урана находится в виде мелкодиспергированных окислов (Некрасова, 1959; «Роль...»; 1959; Брегер и Дьюл, 1956; Воскресенская, 1960 и др.).

Как отмечено выше, интервал $Eh-pH$ осаждения урана из подземных вод при его восстановлении находится внутри поля $Eh-pH$, создаваемого углями. При переходе от нейтральной к кислой среде он перемещается от верхней к нижней части этого поля. Поэтому можно считать, что хотя и не все угли обладают восстановительной способностью по отношению к урану, однако их наиболее восстановленные разности ею обладают. При понижении pH углей их восстановительные свойства ослабевают, но при этом улучшается их сорбционная способность по отношению к урану, которая согласно исследованиям Е. В. Рожковой и др. («Роль...», 1959) достигает максимума при pH от 5 до 6. Причем, как оказалось, не обработанный реагентами уголь сорбирует уран значительно лучше, чем гуминовая кислота.

Следует отметить, что восстановительная способность у слабых кислотных углей менее выражена, чем у торфов. Поэтому процессы сорбции урана углями и угленосными породами имеют, по-видимому, не меньшее, а возможно, и большее значение, чем в торфяниках. На этом основании можно несколько уточнить широко распространенное представление о преобразовании сорбированных форм урана в смолково-черниевую урановую минерализацию при превращении торфов в угли. Слабая восстановительная способность кислотных углей по сравнению с торфами показывает, что не во всех случаях переход торфов в лигниты и угли сопровождается восстановлением урана, а вероятнее всего ограничивается образованием уранил-органических соединений типа гуматов, возможно, даже с некоторым окислением урана. Представляется более вероятным, что восстановление урана в лигнитах и углях связано с процессами межмолекулярного и внутримолекулярного окисления — восстановления (Данилов, 1949, 1953), которое может приводить к накоплению химически активных продуктов восстановления с меньшими кислотными свойствами. По-видимому, вследствие этого аутометаморфического процесса преобразования органического вещества близнейтральные угли отличаются большей восстановительной способностью по отношению к урану, чем кислые.

С другой стороны, накопление гуминовых кислот, сопровождающее гипергенное окисление углей (гумификация углей) может препятствовать выщелачиванию урана. Вынос урана при этом замедляется преобразованием смолково-черниевой минерализации в сорбированные формы, в том числе гуматы уранила, нерастворимые

в слабокислой, окислительной для урана, обстановке. Согласно данным И. Брегера и М. Дьюла (1956), Рожковой и др. («Роль...», 1959), десорбция урана из углей начинается лишь при возрастании их кислотных свойств до $pH < 4-2,2$ или при минерализации органического вещества углей под влиянием подземных вод, вследствие чего гидрогеохимическая среда становится близнеитральной и слабощелочной.

В подземных водах угленосных пород гидрогеохимическая среда не отличается повышенной кислотностью, и в окислительной для урана обстановке оруденелые угли обогащают раствор ураном до концентраций, измеряющихся миллиграммами на литр воды и даже более. Поэтому в процессе пластового окисления проницаемых угленосных отложений сорбированные формы урана могут возникать и сохраняться только локально, на участках, где кислотные свойства углей подавляют слабощелочную среду инфильтрационных вод. Слабокислая среда в зоне насыщения подземными водами более характерна для малопроницаемых прослоев существенно углестых пород с крайне замедленным водообменом. Низкие величины pH в угленосных отложениях часто устанавливаются также выше постоянного уровня подземных вод, т. е. в зоне аэрации. В таких породах и гидрогеологических условиях более вероятно нахождение сорбированных форм урана. Следовательно, условия для сорбции урана углями в водоносных горизонтах не столь обычны, как это можно ожидать исходя из направленности изменения pH , создаваемого углистым материалом в процессе его окисления.

Не удивительна поэтому общая приуроченность эпигенетических концентраций урана в углях к контактам с лимонитизированными или первично красноцветными породами, т. е. к окислительно-восстановительной границе («Экзогенные...», 1965; Ковалев, 1970).

Таким образом, главное значение восстановительной способности углей и угленосных пород в локализации эпигенетических урановых руд устанавливается на большинстве промышленных ураноугольных месторождений. Однако выше уже отмечалось, что не всякие угли обеспечивают понижения Eh , достаточные для восстановления и осаждения урана. Еще более специфичны природные условия, при которых возможно извлечение урана из подземных вод углями без изменения валентного состояния этого химического элемента, т. е. путем сорбции. Тем не менее, поскольку не исключена возможность подкисления фильтрующихся вод за счет окисления углей до величин pH , приближающихся к 5, следует иметь в виду и возможность чисто сорбционного извлечения урана из раствора. Поэтому дальнейшее выяснение условий локализации эпигенетических урановых руд в углях и угленосных породах должно включать получение информации о величинах $Eh-pH$ гидрогеохимической среды в каждом конкретном участке, дополняемое прямыми определениями валентного состояния урана в разновидностях углей.

4. СОРБЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА БИТУМАМИ

На ряде экзогенных урановых месторождений устанавливается очень тесная ассоциация урана с окисленным органическим веществом нефтяного ряда или с менее определенными углеродистыми соединениями.

Мнения исследователей о тесноте генетической связи в разной степени и окисленных нефтях с урановой минерализацией в нефтеносных породах расходятся. Одни исследователи считают, что окисляющиеся нефти непосредственно участвуют в формировании урановых месторождений, другие находят эту связь чисто случайной, пространственной, третьи отрицают связь урановой минерализации с органическим веществом нефтей, полагая, что углеродистые вещества «урано-битумных» месторождений являются глубинными эксталяциями, не имеющими непосредственного отношения к типичным нефтям.

Для получения объективной информации об ураноносности нефтей и ее изменении в процессе их окисления в Ферганской депрессии были проведены специальные исследования (Лисицин, 1960). Палеогеновые отложения Ферганской депрессии благоприятны для постановки такого исследования по той причине, что здесь разные по составу нефти вскрываются скважинами, а также высачиваются на поверхность в источниках. Это дало возможность охарактеризовать распределение урана в нефтях, изменяющихся от легких малосмолистых и парафинистых до тяжелых смолистых, приближающихся по физическому состоянию к маальте и асфальту. Все эти битумы извлечены из пород близкого состава и возраста — преимущественно карбонатных пород алайского и туркестанского ярусов палеогена.

Как убедительно доказано исследованиями В. А. Успенского и О. А. Радченко (1947, 1952), Н. Б. Вассоевича и Г. А. Амосова (1953), К. И. Мжачих (1959), В. А. Успенского (1959, 1970) и др., окисление нефтей начинается при воздействии на них инфильтрационных пластовых вод. При этом происходит потеря легких фракций нефти, уменьшение парафинистости, возрастание содержания смол и асфальтенов, что приводит к увеличению ее плотности. Таким образом, плотность нефти является наиболее показательной из легко определяемых характеристик степени относительной окисленности нефти.

Подготовка нефти к анализу состояла в медленном испарении до состояния кокса с последующим озолением в муфельной печи. Уран из золы переводился в раствор концентрированной соляной кислотой с добавлением перекиси водорода. Для дальнейшего определения содержания урана в растворе применяли люминесцентный метод. Плотность нефти измеряли ареометрами перед ее озолением. Озольнение позволило оценить также и зольность каждой пробы нефти.

Результаты проведенных исследований позволили установить четкую связь содержания урана в нефти с величиной ее плотности. Из табл. 29 видно, что при возрастании плотности от 0,820 до 0,964 концентрации урана резко увеличиваются — от величин, которые равны или меньше $6 \cdot 10^{-7}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/кг.

Таблица 29

Плотность, зольность и содержание урана в нефтях из палеогеновых отложений

Место отбора пробы	Плотность при 20° С	Зольность, г/кг	Уран	
			в золе, %	в нефти, г/кг
Промышленные нефти из скважин				
Палванташ, V пласт	0,848	0,1696	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$ **
Андижан, V пласт	0,820	0,0152	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Ходжаабад, VIII пласт	0,863	1,789	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$ **
Южный Аламышик, VIII пласт	0,828	0,0135	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Там же, V—VI пласты	—	—	—	$< 8 \cdot 10^{-7}$
Избаскент, IX пласт	—	0,193	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Кок-Таш, IV пласт	—	—	—	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Там же, V пласт	—	—	—	$5 \cdot 10^{-6}$
„ VI пласт	0,849	—	—	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Майли-сай, V пласт	—	0,865	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Там же, V пласт	0,880	0,0379	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Якутан, IV—V пласты	0,876	0,0044	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Промысел им. КИМ, V пласт	0,845	0,0944	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Там же, „	0,846	0,0077	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$
Сель-Рохо, V пласт	0,849	0,0788	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Нефти из естественных источников				
Р. Карадарья, V пласт	0,930	0,1190	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Чангырташ, V пласт	—	0,516	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Р. Майли-су, V пласт	0,93	1,005	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Там же, VII пласт	0,889	—	—	$6 \cdot 10^{-6}$
Р. Нарын, V пласт	0,931	0,0184	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Р. Майли-сай, V пласт	0,953	0,5832	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Р. Сель-Рохо, VIII пласт	0,964	0,771	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Там же	0,952	0,703	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$
„	0,965	—	—	$1,4 \cdot 10^{-1}$ *

* Данные В. А. Успенского (в асфальтеновой фракции этого образца $U=0,034\%$).

** С водой.

С ростом плотности нефтей также возрастают концентрации урана в золах, достигая в их наиболее тяжелых разностях десятых долей процента и, возможно, более.

Тенденция к возрастанию концентрации урана в нефти, но более слабо выраженная, заметна и с ростом зольности. Эта зависимость, а также рост концентрации урана в золе при увеличении плотности нефти свидетельствуют о более интенсивном накоплении урана в нефти в процессе окисления по сравнению с ее основными неорганическими компонентами.

Более сложно проявляется зависимость между содержанием урана в золе и общей зольностью нефти. В слабоокисленных нефтях наблюдается уменьшение концентраций урана в золе с увеличением зольности (см. табл. 29). В более же окисленных тяжелых нефтях такая закономерность нарушается. При изучении азербайджанских нефтей Р. А. Алекперов и Г. Х. Эфендиев (1959) установили тенденцию к уменьшению концентраций урана в золе с ростом зольности. На этом основании они сделали вывод о связи урана с органическими компонентами нефти. В нашем случае отсутствие такой закономерности объясняется, возможно, тем, что в окисленных нефтях обогащение тяжелыми металлами, в том числе и ураном, в ряде случаев настолько велико, что оно сказывается на общем увеличении зольности.

По данным ряда исследователей (Erickson а. о., 1954); Пирс и др., 1958; Хейл, 1959 и др.), уран в нефтях концентрируется в смолисто-асфальтовых компонентах предположительно в виде металл-органического комплекса.

Вышеуказанные особенности распределения урана не противоречат такому заключению и свидетельствуют, кроме того, о резком обогащении нефтей ураном в процессе их окисления. Попытаемся объяснить причину такого обогащения.

Если бы высокие концентрации урана в сильно окисленных нефтях были обусловлены только исходными содержаниями, то, по справедливому замечанию У. Дж. Хейла (1959), возрастание содержания урана должно было бы быть соизмеримым с возрастанием зольности нефти. В ферганских промышленных нефтях средние значения зольности и концентрации урана составляют соответственно 0,153 и $1,8 \cdot 10^{-6}$ г/кг. Средние же значения зольности и концентрации урана сильно окисленных в нефтях (нефтяные источники) составляют соответственно 0,531 и $4,2 \cdot 10^{-4}$ г/кг. Таким образом, при возрастании зольности примерно в 3,5 раза концентрация урана возрастает более чем в 100 раз. В самой легкой нефти с плотностью 0,820 и зольностью 0,0152 г/кг содержание урана равно $6 \cdot 10^{-7}$ г/кг. Наиболее же окисленная нефть, с плотностью 0,964 и зольностью 0,77 г/кг, содержит уран в количестве $1,5 \times 10^{-3}$ г/кг. Следовательно, при увеличении зольности примерно в 5 раз содержание урана увеличилось в 2500 раз. Еще большие различия приводит У. Дж. Хейл при сравнении нефти и асфальта участка Эдна (Калифорния). Там при увеличении зольности примерно в 10,5 раза концентрация урана возрастает в 10 тыс. раз. Такая несоизмеримость в возрастании зольности и увеличении концентрации урана необъяснима без привноса урана в нефть извне.

Наиболее вероятным внешним источником урана для нефтей являются подземные воды. Ориентировочная оценка способности нефтей извлекать уран из подземных вод проведена опытным путем. Экстрагирование урана нефтями проводилось из водных растворов с соотношениями объемов нефти к воде 1 : 2. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 30.

Результаты экстрагирования урана из подземных вод нефтями

11 Заказ № 555

Нефть			Вода				Уран, экстрагированный из раствора, %
Плотность	Компоненты	Содержание, %	До экстракции		После экстракции		
			Формула химического состава	U, г/л	Продолжительность установления равновесия, сут	U, г/л	
0,9310	Сера	0,28	$M_{0,3}^{0,01} \frac{HCO_3 50 SO_4 45 *}{Ca 60 Mg 22 Na 18}$	$2 \cdot 10^{-2}$	3	$5 \cdot 10^{-3}$	95
	Асфальтены	2,77			5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	
	Акцизные смолы	54,0			10	$2 \cdot 10^{-3}$	
	Кокс	6,486			52	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
	Парафин	3,2	$M_{1,3}^{0,041} \frac{SO_4 45 HCO_3 35 Cl 20}{Na 41 Mg 32 Ca 26}$	$3 \cdot 10^{-5}$	5	$6 \cdot 10^{-6}$	90
		52			$< 4 \cdot 10^{-6}$	> 90	
		$M_{6,7}^{0,23} \frac{Cl 187}{Na 62 Mg 20 Ca 19}$			$2,7 \cdot 10^{-5}$	6	$5 \cdot 10^{-6}$
0,8536	Сера	0,4	Пресная, водоотлив рудника	$1,7 \cdot 10^{-3}$	4 года **	$3,5 \cdot 10^{-4}$	80
	Асфальтены	3,52					
	Акцизные смолы	40,0					
	Кокс	4,36					
	Парафин	8,42					
0,8512	Сера	0,24	$M_{0,5}^{0,014} \frac{HCO_3 60 SO_4 26 Cl 14}{Ca 50 Mg 27 Na 22}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4 года **	$6 \cdot 10^{-6}$	75
	Асфальтены	2,47					
	Акцизные смолы	48,0					
	Кокс	5,898					

* Искусственный раствор.

** Неразлаивающиеся водонефтяные эмульсии. Через месяц разбавлены авиационным бензином и оставлены. Проанализированы через 4 года.

Нефть			Вода				Уран, экстрагированный из раствора, %
Плотность	Компоненты	Содержание, %	До экстракции		После экстракции		
			Формула химического состава	U, г/л	Продолжительность установления равновесия, сут	U, г/л	
0,8493	Сера	0,2	$M_{6,7}^{0,23} \frac{C187}{Na62Mg20Ca19}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	6	$2 \cdot 10^{-5}$	25
	Асфальтены	1,5					
	Акцизные смолы	30,0					
	Кокс	4,572					
	Парафин	7,8					
0,8457	Сера	0,17	$M_{0,5}^{0,013} \frac{HCO_383SO_412}{Ca55Na23Mg21}$	$7 \cdot 10^{-6}$	5	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0—7
	Асфальтены	1,6					
	Акцизные смолы	23,0	$M_{2,1}^{0,065} \frac{SO_474HCO_316}{Na35Ca32Mg32}$	$1 \cdot 10^{-3}$	5	$7 \cdot 10^{-4}$	0—30
	Кокс	2,31					
	Парафин	7,50					
0,8283	Сера	0,16	$M_{2,1}^{0,065} \frac{SO_474HCO_316}{Na35Ca32Mg32}$	$1 \cdot 10^{-3}$	5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0
	Асфальтены	0,35					
	Акцизные смолы	14,0					
	Кокс	1,3					
	Парафин	7,5					

Как показывают данные табл. 30, способностью извлекать уран из вод разного химического состава с большими и малыми его концентрациями обладают относительно окисленные тяжелые нефти с повышенными концентрациями смолисто-асфальтовых компонентов. Легкие менее смолистые нефти такой способностью практически не обладают.

Установленная закономерность приводит к выводу, что основное обогащение нефтей ураном происходит при их окислении под воздействием инфильтрационных пластовых вод. При этом способность нефтей извлекать уран из подземных вод увеличивается с ростом степени их окисленности, выражающейся в увеличении плотности, содержания смолистых и асфальтовых компонентов и осеренении.

Твердые битумы также обладают способностью извлекать уран из раствора. По данным И. С. Оношко (1972), в процессе гипергенного преобразования твердые битумы образуют непрерывный ряд: нейтральный битум → кислый битум → оксикерит — гуминовые вещества → CO_2 , H_2S , NH_3 . При этом степень обогащения ураном резко возрастает в ряду: нейтральный битум → кислый битум → оксикерит. В результате четырехлетнего эксперимента по окислению растворимого в органических растворителях твердого битума кислородом в ураноносном растворе с рН 6 получен ураноносный оксикерит и гуминокерит. Таким образом, экспериментально доказана возможность образования в гипергенных условиях ураноносных битумов, аналогичных природным. В опытах продолжительностью 10 месяцев по обогащению битумов в растворе сернокислого уранила при рН 6 максимальное обогащение наблюдалось в образцах озокерита и оксикерита. Другие разновидности битумов (гилсонит, вюрцит, альбертит, керит, шунгит) обогащались ураном значительно слабее, не более 10^{-4} — $10^{-3}\%$.

В экспериментах по взаимодействию ураноносных растворов с твердым битуминозным веществом (табл. 31) обнаружилась картина, подобная той, что наблюдалась в опытах с торфами и углями. Извлечение урана из раствора битумами происходит как в слабокислой среде, благоприятной для сорбции урана, так и в слабощелочной, но восстановительной для этого элемента.

Выше отмечено (см. гл. V), что кварцевый песок, пропитанный нефтью, не создает понижения E_h , достаточного для восстановления урана. Возможно поэтому, что экстракция урана нефтью протекает без изменения его валентного состояния, хотя единичные измерения и недостаточны для уверенного утверждения. Твердые битуминозные вещества не только обладают способностью сорбировать уран (когда они создают слабокислую среду), но почти все обеспечивают понижения E_h , достаточные для восстановления урана. Для битумов особенно характерно резкое ослабление восстановительной способности при понижении рН равновесных растворов. В интервале рН от 6 до 4,5, при котором наблюдается максимум сорбции урана на природных сорбентах, величины E_h

Результаты экспериментов по установлению химического равновесия подземных вод с образцами озокерито-асфальта

Битум до опыта	Исходный раствор				Продолжительность установления равновесия, сут	Равновесный раствор				% извлечения U
	Формула химического состава	pH	Eh, мВ	U, г/л		pH	Eh, мВ	Характерные компоненты состава, мг/л	U, г/л **	
Зольность — 0,39% U в золе — $5 \cdot 10^{-2}\%$ U в битуме — $2 \cdot 10^{-4}\%$	$M_{14,4}^{0,63} \frac{Cl_{16}SO_{435}}{Na_{72}Ca_{15}Mg_{13}}$	7,4	+400	$4,5 \cdot 10^{-3}$	30	6,4	-170 ± 30	CO ₂ = 427 FeII = 5 *	$1,5 \cdot 10^{-3}$	66
Зольность — 0,39% U в золе — $5 \cdot 10^{-2}\%$ U в битуме — $2 \cdot 10^{-4}\%$	$M_{37,0}^{1,21} \frac{Cl_{168}SO_{431}}{Na_{78}Ca_{12}}$	7,1	+225	$1 \cdot 10^{-2}$	200	6,5	-163	CO ₂ = 333 FeII = 6 *	$2,1 \cdot 10^{-3}$	79
Зольность — 0,85% U в золе — $2 \cdot 10^{-2}\%$ U в битуме — $2 \cdot 10^{-4}\%$	$M_{1,7}^{0,05} \frac{Cl_{154}SO_{442}}{Na_{63}Ca_{24}Mg_{13}}$	7,3	Не опр.	$8 \cdot 10^{-5}$	45	7,4	-230 ± 10	CO ₂ = 30,5 FeII = 6 *	$3 \cdot 10^{-5}$	62,5

* В анионной форме, предположительно в виде гуматов.

** Органическими растворителями не экстрагируется.

твердых битумов обычно выше E_h равновесия растворенного урана с осадком его восстановленных окислов. Однако кислая среда в битумах возникает обычно при условии из аэробного окисления, протекающего чаще всего выше уровня подземных вод. В зоне насыщения подземными водами (грунтовыми и пластовыми) преобразование битуминозных веществ протекает обычно в анаэробной обстановке, в которой гидрогеохимическая среда не отличается высокой кислотностью, но зато имеет низкие отрицательные величины E_h , обусловленные как битуминозными веществами, так и химически активными продуктами восстановления сульфатов (H_2S), возникающими при биохимическом окислении битумов. Поэтому не удивительно, что наряду с уран-органическими соединениями в твердых битумах обычно обнаруживаются мелкодисперсные окислы урана, а также макроскопические выделения урановой смолки и черней в ассоциации с битумным веществом нефтяного ряда.

Таким образом, роль битумов в эпигенетическом накоплении урана начинается с начала проникновения в нефтеносные породы инфильтрационных ураноносных пластовых вод. В процессе превращения нефтей в маальты и твердые битумы их способность извлекать уран из подземных вод увеличивается. При этом экстрагирование урана из водного раствора нефтями сменяется его восстановлением твердыми битумами, ослабевающим лишь в условиях их аэробного окисления, при которых начинает преобладать сорбция урана, связанная с накоплением гуминовых кислотных компонентов. Прекращение извлечения урана из инфильтрационных вод под влиянием битуминозных веществ связано, по-видимому, лишь с процессом их полной минерализации и аннигиляции, а также с нарушением химического равновесия битумов с водным раствором вследствие увеличения интенсивности водообмена вблизи дневной поверхности.

* *
*

Проведенная оценка способности основных групп природных органических веществ — торфов, углей и битумов — извлекать уран из подземных вод позволяет сделать следующее общее заключение.

В водоносных горизонтах может проявляться способность органических веществ извлекать уран из раствора как путем его восстановления, так и без изменения валентного состояния, т. е. сорбционным путем (включая в последний и образование нерастворимых уранилорганических соединений). Восстановительные и сорбционные свойства торфов, углей и битумов изменяются в зависимости от их разновидности и степени гипергенного изменения. В конкретных гидрогеологических и геохимических условиях может проявиться либо один из двух механизмов фиксации урана, либо оба вместе. В целом восстановительная способность органических веществ для

осаждения урана из подземных вод имеет большее значение, чем сорбция без изменения его валентного состояния.

Следует отметить, что и образование вторичных урановых минералов в зонах окисления месторождений происходит также лишь при наличии соответствующих гидрогеохимических предпосылок. Пользуясь нашей методикой расчетного определения форм нахождения урана в подземных водах, В. С. Серебренников (1966) показал, что возникновение урановых слюдок наблюдается только на тех месторождениях, где в подземных водах произведение активных концентраций ионов, входящих в состав натриевых и кальциевых арсенатов и фосфатов, достигает величины их произведения растворимости. При этом было установлено, что оптимальные условия для формирования фосфатов и арсенатов уранила создаются в близонейтральной среде с рН от 6,8 до 7,1.

ГЛАВА VII

ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

Общеизвестно, что биосфера, в которой геохимическая деятельность живого вещества проявляется в самых разнообразных формах, отличается высоким уровнем свободной энергии. Возрастание уровня свободной энергии в химических соединениях на дневной поверхности связано с солнечной энергией. При этом главное значение имеет ее аккумуляция зелеными растениями в процессе фотосинтеза. Органические вещества осадочных пород являются, таким образом, наиболее мощным аккумулятором солнечной энергии, способной расходоваться в геохимических процессах. Этот высокий уровень свободной энергии может длительно сохраняться благодаря высокой энергии активации, необходимой для реализации термодинамических предпосылок при относительно низких температурах и давлениях, характерных для приповерхностных участков земной коры. Одним из основных, часто единственным, катализатором, при посредстве которого в водоносных горизонтах с заметной скоростью могут протекать процессы химического взаимодействия, является органическое вещество живых организмов. Из живых организмов в недрах распространена только микрофлора, за исключением редких случаев обнаружения животных в карстовых водах. Именно в этой главной образом каталитической способности состоит огромное геохимическое значение микроорганизмов подземных вод. Участие микроорганизмов в формировании и разрушении залежей полезных ископаемых и эпигенетических процессах вообще за последнее время становится все более очевидным.

Со времени обнаружения микрофлоры в глубоких водоносных горизонтах прошло около 40 лет. За это время геологическая деятельность микроорганизмов оценена в разных аспектах. Наиболее полно она изучена в связи с выяснением условий формирования и разрушения нефтяных залежей (Бирштехер, 1957; Симакова и Колесник, 1962 и др.), месторождений серы (Иванов, 1964 и др.) и условий окисления сульфидных руд (Ляликова, 1961 и др.). Не вызывает сомнения важная роль микрофлоры в формировании химического состава подземных вод (Гуревич, 1961 и др.). Считается, что именно наличие органического вещества живых организмов и продуктов их жизнедеятельности отличает химический состав природных вод от искусственного раствора тех же солей и газов (Алекин,

1952 и др.). Все это служит яркой иллюстрацией справедливого утверждения создателя биогеохимии В. И. Вернадского (1960, с. 22), что «нет ни одного крупного химического равновесия в земной коре, в котором не проявилось бы основным образом влияние жизни, накладывающей неизгладимую печать на всю химию земной коры».

1. РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В СОЗДАНИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ НА ВЫКЛИНИВАНИИ ЗОН ПЛАСТОВОЙ ЛИМОНИТИЗАЦИИ

Как отмечено в гл. I, многие месторождения рассматриваемого типа пространственно и генетически связаны с формированием зон пластовой лимонитизации, под которыми понимаются участки водоносных горизонтов, где минералы закисного железа частично или полностью замещены гидроокислами под влиянием кислородсодержащих напорных вод. Многие такого рода месторождения формируются и в настоящее время, что значительно облегчает изучение их генезиса. Для выяснения роли микроорганизмов на выклинивании зон пластового окисления, где локализуется урановая минерализация, были поставлены специальные исследования, при которых гидрогеохимические данные дополнялись микробиологическими анализами (Лисицин, Кузнецова, 1967).

Работа проводилась на периферии постплатформенной орогенной области, где поднятия герцинского фундамента разобщены впадинами, выполненными мезо-кайнозойскими отложениями. Чехол неметаморфизованных осадочных отложений образует здесь сложную систему артезианских бассейнов с напорными водоносными горизонтами в отложениях мелового и палеогенового возраста. Исследовался главным образом водоносный комплекс меловых отложений.

Изучение гидрогеохимической среды и состава микрофлоры, населяющей пластовые воды вышеуказанных водоносных горизонтов, проводилось по профилям в направлении движения подземных вод. Недостаточность скважин и частое отсутствие самоизлива воды, необходимого для стерильного отбора проб, в большинстве случаев не позволяли изучить все переходы между геохимическими зонами в каждом конкретном участке. Однако близкая аналогия в геологическом строении изученных площадей, а также общий характер эпигенетических изменений водоносных пород позволили без принципиальных ошибок сопоставлять гидрогеохимические условия разных участков для выяснения общей картины гидрогеохимической зональности.

Изменения геохимической среды в подземных водах и распределение в них микрофлоры изображены на рис. 33. Чтобы не усложнять рисунка, на нем не показаны результаты опробования вод в нефтегазоносных структурах и вблизи крупных разломов.

Водоносные породы изученных артезианских бассейнов насыщены инфильтрационными водами. Пьезометрические поверхности

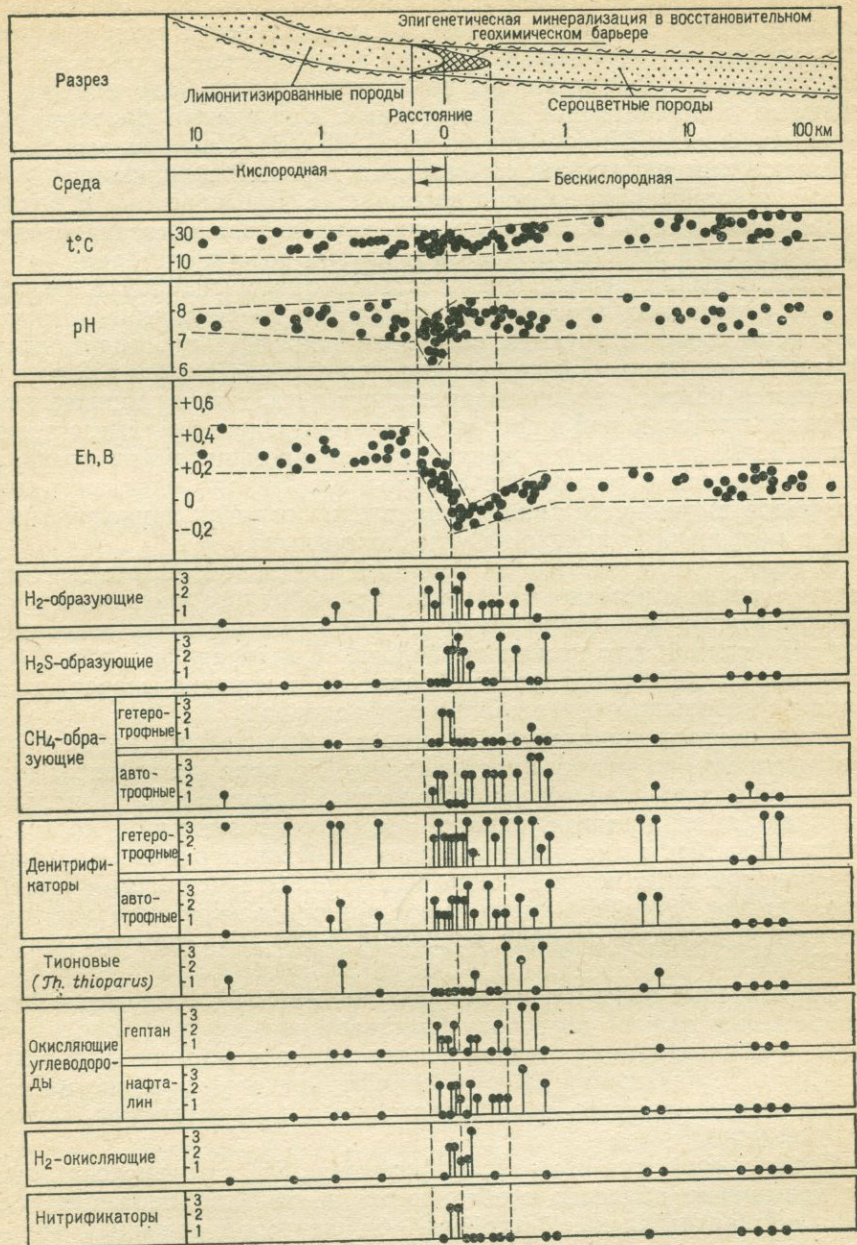


Рис. 33. Изменение гидрогеохимической среды и состава микрофлоры по направлению движения пластовых вод

напорных вод имеют наклон от окраин бассейнов к бессточным котловинам, вокруг которых пьезоизогипсы замыкаются выше дневной поверхности, обуславливая самоизлив напорных вод. В области инфильтрации и создания напора воды относительно мало минерализованные, слабощелочные, кислородные, с высокими положительными значениями E_h (обычно более +200 мВ). Кислородные воды вызывают лимонитизацию сероцветных пород. Выклинивание пластовой лимонитизации обычно совпадает с исчезновением в водах растворенного свободного кислорода, израсходованного на окисление соединений закисного железа и других восстановителей.

Вблизи выклинивания зон пластовой лимонитизации в неполностью окисленных сероцветных породах с точечной лимонитизацией воды характеризуются несколькими пониженными значениями E_h и рН. Понижение E_h до величин меньше +200 мВ и рН до 6,5 отмечается даже в карбонатизированных песках и песчаниках, что отражает протекающий в настоящее время процесс окисления преимущественно дисульфидов железа, при котором продукты реакции еще не пришли в равновесие с породами. Начало окисления дисульфидов выражается также в появлении в водах закисного железа и повышенных количеств углекислого газа.

В сероцветных породах за границей пластовой лимонитизации вместе с полным исчезновением в водах свободного кислорода происходит резкое понижение E_h до низких отрицательных значений, при рН около 7 или несколько больше. Как правило, здесь распространены бессероводородные воды, хотя изредка встречаются и воды с небольшим содержанием сероводорода.

Зона резкого понижения E_h имеет относительно небольшую протяженность по потоку пластовых вод. По мере удаления от выклинивания зоны пластового окисления E_h вод вновь несколько повышается, не достигая, однако, тех высоких значений, которые устанавливались в кислородных водах. E_h бескислородных и обычно бессероводородных вод в сероцветных породах центральных частей артезианских бассейнов часто имеет положительное значение, достигая в отдельных случаях величины +150 мВ (обычно менее +100 мВ).

Ураноносные воды в зоне резкого снижения E_h становятся безурановыми и дальше по потоку пластовых вод нигде не содержат урана в концентрациях больше начала 10^{-6} г/л (обычно 10^{-7} г/л). Зона резкого понижения E_h до низких отрицательных значений является, таким образом, восстановительным геохимическим барьером для урана.

Следует отметить, что резкое понижение E_h , а затем некоторое его повышение является особенностью не только пластовых вод в крыльях артезианских бассейнов, обращенных к основным областям инфильтрации и создания напора. Подобные изменения E_h отмечались в колонках озерных илов (Кузнецов, 1952; Овсяникова, 1951; Экзерцев, 1948), в морских илах (Страхов, 1953) и илах морского лимана (Стащук и др., 1964).

Возникновение ограниченных по протяженности зон низких отрицательных значений Eh является, вероятно, общей закономерностью, отражающей природную окислительно-восстановительную зональность. Резкие изменения Eh возникают на границах разнородных сред, характеризующихся максимальной напряженностью окислительно-восстановительных реакций. Поэтому представления о том, что окислительная среда на поверхности земли ниже сменяется восстановительными условиями, увеличивающимися с глубиной, следует уточнить. Это относится, в частности, и к диаграмме А. И. Германова (1963), обобщающей представления о геохимической зональности пластовых вод.

Микробиологические исследования пластовых вод рассматриваемых участков показали, что эти воды не являются стерильными и содержат довольно разнообразную микрофлору. При этом обнаружилось, что по направлению движения подземных вод вместе с изменениями гидрогеохимической среды происходит изменение как состава, так и активности отдельных физиологических групп микроорганизмов. Из данных, приведенных на рис. 33, следует, что наиболее разнообразная и активная микрофлора развита вблизи выклинивания зоны пластовой лимонитизации, т. е. на границе между кислородными и бескислородными водами.

Вблизи области инфильтрации в кислородных водах из полностью окисленных лимонитизированных пород бактериальное население немногочисленно. Кроме денитрификаторов (наиболее распространенной группы), обнаруживаемых в пластовых водах почти всюду, в некоторых пробах найдены бактерии, окисляющие соединения серы в нейтральных условиях. В двух скважинах найдены бактерии, образующие водород, и в одной — метанообразующие автотрофы. Вблизи скважин, где обнаружены водород и метанообразующие бактерии, сохранились реликты неп полностью окисленных пород.

Центральные части артезианских бассейнов также бедны микрофлорой. Помимо денитрификаторов в отдельных пробах здесь встречены бактерии, образующие водород (в одной скважине из пяти), и метанообразующие автотрофы (в двух скважинах из пяти). Встречаются и стерильные воды, не содержащие определяемых групп микроорганизмов.

В местах выклинивания зон пластовой лимонитизации найдены все определяемые группы бактерий, за исключением микроорганизмов, окисляющих соединения серы и железа в кислой среде. По-видимому, низкая активность водородных ионов в пластовых водах не благоприятна для их жизнедеятельности.

Широкая распространенность и высокая активность характерны здесь как для аэробной, так и для анаэробной микрофлоры, особенно в породах с точечной лимонитизацией и в местах чередования сероцветных и лимонитизированных прослоев. В водах из таких пород присутствуют бактерии, образующие сероводород и водород и окисляющие водород. Здесь встречены и нитрификаторы — наиме-

нее распространенная группа бактерий из обнаруженных в обследованных пластовых водах. Они найдены лишь в двух скважинах из шестнадцати. Кроме того, вблизи выклинивания зон пластовой лимонитизации наиболее распространены бактерии, окисляющие углеводороды (гептановые и нафталиновые), образующие метан и окисляющие соединения серы в нейтральной среде.

Максимальное снижение E_h , как отмечено выше, наблюдается в сероцветных породах непосредственно за выклиниванием зон лимонитизации. Именно здесь наибольшее развитие и высокую активность имеют микроорганизмы, образующие водород и сероводород. Это связано, вероятно, с тем, что на таких участках указанные микроорганизмы получают наибольшее количество питательного материала, поступающего как из пород, так и из окисляющегося органического вещества инфильтрационных вод.

Сульфатредуцирующие бактерии в этой зоне обнаружены в шести скважинах из десяти. Однако растворенный сероводород установлен только в трех. Одной из причин этого служит, по-видимому, избыток закисного железа, который связывает весь образующийся сероводород в нерастворимые дисульфиды.

Кроме сероводорода и закисного железа активным восстановителем, способным создавать низкие отрицательные значения E_h бескислородных и бессероводородных вод, может быть водород. О его наличии в этих водах свидетельствуют микробиологические данные. В восьми скважинах из девяти, изученных в этой зоне, присутствуют водородообразующие микроорганизмы. Скважина, в которой не найдены эти бактерии, наиболее удалена от выклинивания зоны пластовой лимонитизации. Образование водорода этими бактериями наблюдалось также и при пересевах их на синтетические минеральные среды, содержащие в качестве источника органического вещества глюкозу или лимоннокислый кальций. Согласно анализам в составе образуемого бактериями газа содержалось от 36,5 до 69,5% водорода. Замеры E_h среды при развитии бактерий на мясопептонном агаре с глюкозой показали понижение его до -430 мВ при рН 7,3.

Активно функционирующие H_2 -образующие микроорганизмы не являются специфической особенностью только пластовых вод рассматриваемых артезианских бассейнов. Их находят и в подземных водах, и в иловых водах открытых водоемов. З. И. Кузнецовой («Органические...», 1962) бактерии, разлагающие органические вещества с образованием водорода, изучены в подземных водах Грозненско-Дагестанской нефтеносной области, Восточной Грузии, Западной Туркмении, Подмосковного и Терско-Кумского артезианских бассейнов.

Согласно литературным данным (Кузнецов, 1952; Симакова, Колесник, 1962), водородное брожение может протекать при разложении гемидцеллюлозы, сахаров, солей жирных кислот и других легкоусвояемых продуктов, а также клетчатки. В изученных водоносных породах клетчатка содержится в углефицированном растительном

детрите и обломках древесины. Капиллярно-люминесцентным методом Е. Н. Быковой (1961) в пластовых водах изученных бассейнов обнаружены нейтральные и кислые смолы, а также гумусовые вещества. Изредка отмечаются примеси порфиринов, нефтяных кислот и нефтяных углеводородов. По данным М. Е. Альтовского и др. («Органические...», 1962), в пластовых водах встречались соли жирных кислот, углеводы и другие виды легко усвояемого микроорганизмами воднорастворенного органического вещества. Не исключено, что подобные вещества содержатся и в пластовых водах изученного района. Эти продукты, в том числе и продукты лизиса бактериальных тел, могут, по всей вероятности, использоваться водородобразующими бактериями.

Водородобразующие микроорганизмы в водах на выклинивании зон пластовой лимонитизации обнаруживались чаще, чем бактерии, образующие сероводород. Вместе с последними, а при их отсутствии и самостоятельно, эти микроорганизмы, вероятно, активизируют процесс взаимодействия инфильтрационных вод с водовмещающими породами. Возникающие при этом продукты биохимических процессов являются, по-видимому, главной причиной резкого понижения Eh и возникновения водородного восстановительного геохимического барьера.

Процесс генерации водорода на выклинивании зон пластовой лимонитизации сопровождается и его расходом. В породах с точечной лимонитизацией установлены активно функционирующие микроорганизмы, окисляющие водород. Кроме того, водород может использоваться автотрофными, сульфатредуцирующими и метанобразующими бактериями. Преобладание автотрофных метанобразующих бактерий (в 17 скважинах из 24) над гетеротрофными (в 3 скважинах из 19) служит дополнительным доказательством генерации водорода в пластовых водах.

Роль водорода в гидрогеохимии можно рассматривать и более широко. Среди многочисленных элементарных реакций органических веществ, которые вместе составляют биохимию, доминирующее положение, как известно, занимают реакции переноса водорода, которые могут сопровождаться расщеплением молекулы или, наоборот, конденсацией двух молекул. При этом для всех видов брожения имеется одна общая особенность, состоящая в том, что одни из образующихся в этих процессах соединений по сравнению с органическим субстратом являются восстановленными, другие — окисленными. В сущности, те же или подобные им переносчики водорода участвуют и в обмене автотрофных, использующих неорганический энергетический источник, бактерий.

В микробиологической литературе неоднократно обращалось внимание на то, что при анаэробном разложении органических веществ водород образуется в первую стадию процесса, а в дальнейшем продукты их разложения CO_2 и H_2 , соединяясь, образуют метан по схеме: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Однако следует обратить внимание на то, что в подземных водах образующийся биогенный

водород может восстанавливать не только CO_2 . Еще более вероятны его реакции со многими легче восстанавливаемыми веществами, в том числе и с рудообразующими элементами, в частности с шестивалентным ураном.

Роль аэробной микрофлоры в зонах пластовой лимонитизации двоякая. Окисляя восстановленные вещества (переводя их в окисленную форму), аэробная микрофлора повышает окислительно-восстановительный потенциал. Но, с другой стороны, на окисление восстановленных веществ аэробная микрофлора расходует растворенный кислород и тем самым содействует понижению Eh. Результирующий эффект процесса аэробного окисления пород в пластовых водах зависит, очевидно, от соотношения скоростей поступления реагентов. Роль аэробной микрофлоры, таким образом, заключается в ускорении процессов взаимодействия окисленных и восстановленных веществ.

При взаимодействии кислородных вод с восстановителями в породах, т. е. в условиях непрерывного притока окислителя и уменьшения количества восстановителей в каждой точке, Eh раствора во времени будет возрастать, приближаясь к его значениям в питающих инфильтрационных водах. По потоку кислородных вод можно, в таком случае, выделить зону закончившегося окисления пород, где величины Eh существенно не изменяются, и зону продолжающегося аэробного окисления пород, где наблюдается понижение Eh кислородных вод.

В породах, не полностью окисленных, где наблюдается развитие и аэробной, и анаэробной микрофлоры, особенно в бескислородной обстановке, роль микрофлоры не ограничивается только каталитической функцией. Результатом анаэробного микробиологического процесса является образование, с одной стороны, продуктов необратимого окисления, таких, как CO_2 и H_2O , и, с другой — продуктов обратимых окислительно-восстановительных систем: H_2S , H_2 и т. п. Поэтому преобладание анаэробного окисления приводит к накоплению в растворе активных восстановителей, что вызывает резкое понижение окислительно-восстановительного потенциала.

В центральных частях изученных артезианских бассейнов, на десятки километров удаленных от областей инфильтрации и создания напора, участки резкого понижения Eh также отличаются большей населенностью микрофлорой и активным ее проявлением. Для этих участков характерна относительно большая активность гетеротрофной микрофлоры и преимущественно сероводородная восстановительная обстановка. Это своеобразные восстановительные геохимические барьеры, окруженные бескислородными водами. Следует отметить, что в ряде проб, отобранных из скважин со слабосероводородными водами, микрофлора не была обнаружена. Поскольку абиогенная генерация сероводорода в инфильтрационных пластовых водах не известна, то отсутствие сульфатредуцирующих бактерий в данных случаях, вероятно, связано с отдаленностью очагов сульфатредукции от прифильтровой зоны скважин.

Урановые руды на выклинивании зон пластового окисления тесно ассоциируют с сульфидами, главным образом с дисульфидами железа. По минералогическим наблюдениям часть дисульфидов железа образована совместно с окислами урана. Вместе с тем дисульфиды железа распространены в сероцветных породах шире, чем окислы урана. Сульфиды других металлов (Mo, изредка Pb, Cu) также обнаруживаются как в урановых рудах, так и за их контурами (Каширцева, Тростянский, 1968 и др.). Хотя прямая зависимость ураноносности и пиритизации пород устанавливается не во всех рудных залежах и не на всех месторождениях, тем не менее решение вопроса о генезисе сульфидной серы в рассматриваемом типе месторождений во многом предreshает и принципиальный вопрос о природе этого восстановителя урана. Некоторые особенности генезиса сульфидов находят отражение в изотопном составе серы. Поэтому мы провели совместно с В. И. Виноградовым и В. М. Белым изучение изотопного состава серы на нескольких месторождениях этого района, рудоносные горизонты которых различаются по исходным литолого-фациальным особенностям (Белый и др., 1972). Изотопные анализы показали в целом широкие вариации величин δS^{34} с общим преобладанием легкого изотопа (S^{32}), характерные и узкие вариации изотопного состава в каждой рудной залежи. Обращает на себя внимание тенденция к обогащению легким изотопом серы (S^{32}) сульфидов с возрастанием протяженности зон пластового окисления, что может быть интерпретировано как следствие увеличения числа актов изотопного фракционирования при биогенном окислении — восстановлении серы в ходе прогрессивного развития зон пластовой лимонитизации. С изотопными данными согласуются представления об экзогенном эпигенетическом способе образования сульфидов. Одновременно данные изотопных исследований независимым способом подтверждают результаты микробиологических анализов, указывающих на биогенное образование сероводорода за выклиниванием зон пластовой лимонитизации.

Полученные результаты сходны с данными изотопных анализов по ряду урановых месторождений в континентальных формациях западных штатов США (Jensen, 1958, 1962, Cheney, Jensen, 1966). Результаты изотопных анализов американские исследователи также трактуют как следствие биогенной сульфатредукции. Это свидетельствует о многих общих чертах условий формирования всех изученных в этом отношении эпигенетических урановых месторождений в метаморфизованных осадочных породах.

Таким образом, комплексирование гидрогеохимических и микробиологических исследований, дополненное изучением изотопного состава серы, позволяет сделать следующие выводы из результатов изучения урановых месторождений на выклинивании зон пластовой лимонитизации терригенных пород.

1. Формирование восстановительной геохимической обстановки на выклинивании зон пластового окисления происходит при уча-

ствии микроорганизмов, влияющих на интенсивность окислительно-восстановительных реакций и определяющих величину понижения Eh.

2. Снижение Eh до низких отрицательных значений в пластовых инфильтрационных водах обусловлено главным образом продуктами жизнедеятельности анаэробных бактерий, из которых, по-видимому, основное значение имеют микроорганизмы, образующие водород и сероводород.

3. По направлению движения пластовых инфильтрационных вод вместе с израсходованием растворенного свободного кислорода резко понижается окислительно-восстановительный потенциал от высоких положительных до низких отрицательных значений, а затем вновь несколько повышается. Такие изменения Eh по потоку пластовых вод обусловлены, вероятно, изменением состава микрофлоры, а следовательно, соответствующими изменениями в составе продуктов биохимических реакций.

4. Ограниченные по протяженности зоны резких понижений Eh отражают, по-видимому, общую особенность природной окислительно-восстановительной зональности, в которой подобные изменения возникают на границах разнородных сред.

5. Изотопный состав серы в рассматриваемых месторождениях отражает биогенную природу процесса сульфатредукции, протекающего в пластовых водоносных горизонтах.

2. РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ФОРМИРОВАНИИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КАРБОНАТНЫХ ВОДОНЕФТЕНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ С УРАНОВЫМ ОРУДЕНЕНИЕМ

При изучении гидрогеохимических условий в районах урановых месторождений в нефтеносных карбонатных породах установлена определенная направленность изменения химического состава подземных вод рудоносных горизонтов, позволяющая говорить о гидрогеохимической зональности. На рис. 15 приведен ее обобщенный профиль, а на рис. 34 — один из характерных примеров.

В направлении от области инфильтрации и создания напора к основным очагам сквозной и краевой разгрузки гидрокарбонатные и сульфатные кальциевые и натриевые воды постепенно сменяются гидрокарбонатными натриевыми и, наконец, хлоридными натриевыми и кальциево-натриевыми. Общая минерализация подземных вод в этом направлении возрастает от долей грамма на литр (в горных районах с избыточным увлажнением) и от нескольких граммов на литр (в предгорных аридных районах) до десятков и сотен граммов на литр.

Окислители, привносимые инфильтрационными водами, при реакциях с органическим веществом и другими восстановителями замещаются восстановленными компонентами. Растворенный в водах свободный кислород, проникая в напорные воды и формируя зоны пластовой лимонитизации, обычно не достигает водонефтяных кон-

тактов, расходясь ближе к областям инфильтрации. Сульфат-ион расходуется глубже, в зонах биохимического окисления органического вещества вблизи водонефтяных контактов разрушающихся нефтяных залежей и в породах с рассеянной битуминозностью. При этом, в отличие от свободного кислорода, полностью исчезающего из пластовых вод, сульфат-ион не расходуется полностью, хотя содержания его резко уменьшаются. На фоне уменьшения сульфатности в растворе появляются растворимые формы сульфидной серы. Окислительно-восстановительный потенциал вод при этом резко понижается от положительных до низких отрицательных значений.

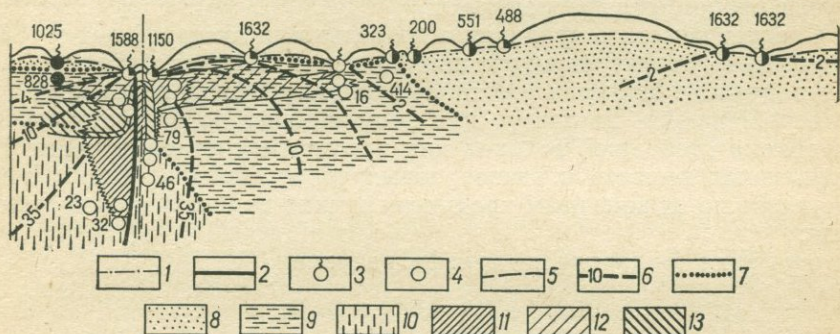


Рис. 34. Гидрогеохимическая зональность рудоносного горизонта в карбонатных нефтеносных породах (развернутая проекция на вертикальную плоскость).

1 — ось антиклинали; 2 — разлом; 3 — источник; 4 — место вскрытия рудоносного горизонта скважиной (цифра рядом с обозначением источника и скважины — содержание сульфат-иона, мг/л; степень заливки кружка — содержание урана, г/л: не залито — меньше $1 \cdot 10^{-6}$, залита четверть кружка — 10^{-6} , залита половина кружка — 10^{-5} , залит весь кружок — 10^{-4}); 5 — уровень подземных вод; 6 — изолинии общей минерализации воды, г/л; 7 — границы развития характерных газов: 8 — кислорода, 9 — сероводорода, 10 — углеводородов без сероводорода; 11 — нефтяная залежь; 12 — полуокисленная «мертвая» нефть с водой; 13 — ураноносная полоса

Наряду с H_2S в воде резко возрастает содержание CO_2 (см. рис. 15). Наибольшей концентрации эти кислые газы достигают в водах с нефтью. Повышение концентрации кислых газов обуславливает понижение величин pH. Глубже, за внутренним контуром нефтеносности полураскрытых и раскрытых нефтеносных структур, H_2S в водах полностью отсутствует, а CO_2 находится в небольших количествах. В результате pH вод вновь несколько повышается.

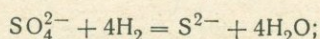
Участие микрофлоры в генерации H_2S вблизи разрушающихся нефтяных залежей было настолько очевидно, что специальных микробиологических исследований на урановых месторождениях не проводилось. Из результатов микробиологических исследований пластовых вод нефтяных месторождений следует, что сульфатредуцирующие бактерии развиты только в структурах открытого типа, т. е. в таких же, в каких находятся и урановые месторождения. Помимо сульфатредуцирующих бактерий в водах данных нефтеносных структур выявлены бактерии денитрификаторы и разлагающие

нафтеновые кислоты. В закрытых нефтеносных структурах сульфатредуцирующие бактерии не найдены, что согласуется с особенностями гидрогеохимической зональности в районах урановых месторождений.

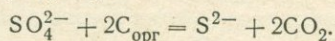
При биохимическом окислении нефтяных углеводородов в пластовых условиях, как известно, важнейшими процессами являются метановое и водородное брожение, денитрификация и сульфатредукция. Процессы эти носят сопряженный характер и приводят к удалению из раствора NO_3^- , SO_4^{2-} , образованию N_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 и др. Наиболее ярко проявляется и может быть поэтому лучше изучен процесс сульфатредукции.

Следует отметить различия в деятельности автотрофных и гетеротрофных сульфатредуцирующих бактерий. Известно, что сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают сульфаты подземных вод до сероводорода, используя при этом в качестве энергетического материала свободный водород или некоторые составные части битуминозных веществ и газообразных углеводородов. Схемы этих процессов по их конечным продуктам можно написать в следующем виде:

автотрофная (водородная) сульфатредукция

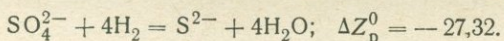


гетеротрофная сульфатредукция



В последней реакции $\text{C}_{\text{орг}}$ обозначает биологически активное органическое вещество.

Для восстановления сульфатов в атмосфере газообразного водорода имеется термодинамическая предпосылка, поскольку величина изобарного потенциала реакции имеет отрицательное значение:



Но фактически эта реакция протекает при нормальных температурах лишь при наличии соответствующего активатора, которым служит производимая сульфатредуцирующими бактериями гидрогеназа. Последняя активизирует молекулярный водород по схеме $\text{H}_2 = 2\text{H}$ (Stephenson, Stickland, 1931).

При гетеротрофной сульфатредукции донаторами водорода служат органические вещества, которые частично окисляются до CO_2 . Сульфатредукция на среде с лактатом натрия сопровождается образованием CO_2 и H_2S в соотношении 2 : 1 (Рубенчик, 1947).

В ходе и автотрофной, и гетеротрофной сульфатредукции анион сильной кислоты SO_4^{2-} превращается в анион слабой кислоты, что в итоге должно привести к сдвигу реакции среды в щелочную сторону. Но в первом процессе наряду с сульфидом образуется вода, а во втором — углекислота. Поэтому щелочность среды при авто-

трофном процессе увеличивается значительно резче, чем при гетеротрофном.

При интенсивной гетеротрофной сульфатредукции в зонах водонефтяных контактов реакция среды может сдвигаться и в кислую сторону. Подробно этот вопрос мы обсуждали ранее («Экзогенные...», 1965). Было показано, что в зонах водонефтяных контактов даже в карбонатных породах часто формируются углекисло-сероводородные воды со слабокислой реакцией, в то время как воды, равновесные с этими породами, имеют слабощелочную реакцию.

Уменьшение концентрации сульфат-иона на фоне роста общей минерализации вод (см. рис. 34) также свидетельствует о том, что генерация углекислоты является результатом сульфатредукции вблизи нефтяной залежи. Эту же особенность изменения сульфатности вод отмечали и другие исследователи, например Е. Е. Белякова (1956) для нефтяных залежей Волго-Уральской нефтеносной области. К. Б. Аширов (1959) обращал внимание на образование высоких концентраций CO_2 в зонах водонефтяных контактов нефтяных месторождений Куйбышевской области.

Сведения о понижении рН сред при сульфатредукции имеются и в экспериментальных микробиологических работах. Так, Л. Д. Штурм (1951), опираясь на работы В. И. Алешиной, указывала на понижение рН незабуференных минеральных сред от 7,8 до 5,8, по данным Э. Бирштехера (1957), значения рН сред снижались с 7,9 до 6,64. Вместе с тем для автотрофной сульфатредукции А. Н. Бунеев (1956) указывал на повышение рН сред от 6,9 до 8,3. Проверку характера изменения рН в культурах сульфатредуцирующих бактерий выполнила Э. Г. Кузнецова. Была использована накопительная культура, выделенная из пластовых вод. В результате гетеротрофной сульфатредукции за пять дней инкубации при температуре 30°C значение рН сред снизилось примерно до 6,5. Автотрофная сульфатредукция в этих же условиях сопровождалась подщелачиванием исходных растворов до рН ~ 7 .

В эксперименте, воспроизводящем явление биохимического запечатывания вторичным кальцитом некоторых нефтяных залежей (Аширов, Сазонова, 1962), осадок CaCO_3 образовывался на дне трубки, в стороне от пропитанного нефтью песка, в котором наиболее энергично протекала сульфатредукция. Отчетливое увеличение рН среды в результате опытов не установлено, наоборот, была замечена тенденция к некоторому снижению ее.

Таким образом, понижение рН вод, установленное в карбонатных породах в зонах водонефтяных контактов разрушающихся нефтяных залежей, связано с гетеротрофным микробиологическим процессом и обусловлено неравновесностью системы порода \rightleftharpoons раствор в зонах интенсивного биохимического окисления нефтей. Естественно, что образующиеся кислые продукты (CO_2 , H_2S и, вероятно, органические кислоты) энергично реагируют с карбонатной породой; в ходе этого процесса значения рН вод должны повышаться. Изменения кислотнo-щелочных условий при биохимическом окисле-

нии нефтей в карбонатных породах отражают две стороны одного процесса. В очагах интенсивного окисления органического вещества возникают кислые продукты, которые при затухании процесса или в стороне от этих очагов приходят в равновесие с карбонатной вмещающей породой. В итоге происходит подщелачивание раствора в соответствии с конечными продуктами реакций. Появление в растворе сульфидной серы и карбонат-иона способствует связыванию некоторых катионов, образующих труднорастворимые сульфиды и карбонаты. Низкие отрицательные величины Eh таких вод содействуют переводу части химических элементов, в том числе урана, в низковалентное состояние и его осаждению в виде соответствующих минералов.

Уран, привносимый инфильтрационными водами, в углекисло-сероводородных водах полностью осаждается из раствора. Осаждение урана происходит как из вод, обогащенных ураном на рудоносных участках, которые находятся в настоящее время в окислительной обстановке, так и из вод с фоновыми (в безрудных породах) концентрациями этого элемента (см. рис. 15). Радиоактивное равновесие между ураном и радием в водах смещается от преобладания урана вблизи областей инфильтрации до резкого преобладания радия в тех зонах, где миграция урана прекращается.

Изменения химического состава подземных вод и гидрогеохимическая зональность, возникающая в ходе биохимического окисления битуминозного органического вещества, согласуется с рудоконтролирующей эпигенетической зональностью карбонатных пород, что дает возможность объяснить формирование последней на основе имеющихся гидрогеохимических данных («Об эпигенетической...», 1961).

В рудоносных карбонатных горизонтах установлены эпигенетические минеральные образования, не совпадающие в своем распространении с границами фациальных изменений пород, но закономерно сменяющиеся в пространстве и образующие рудоконтролирующую зональность, схема которой изображена на рис. 35. От выходов горизонта на поверхность по направлению движения пластовых вод здесь устанавливаются четыре литолого-геохимические зоны.

Зона пластовой лимонитизации и выщелачивания карбонатных пород соответствует области длительного воздействия на породы инфильтрационных кислородных вод. Обстановка кислородного (аэробного) окисления определила распространение здесь гидроокислов железа, а интенсивный водообмен вызвал дополнительное образование пустот и пор в породе.

Зона обеления, растворения, кальцитизации и пиритизации сменяет зону пластовой лимонитизации. Породы этой зоны сильно переработаны вторичными процессами. Сущность этих процессов согласуется с той гидрогеохимической средой, которая наблюдается на периферии зоны биохимического окисления нефтяных углеводородов. Признаками сероводородного заражения пластовых вод

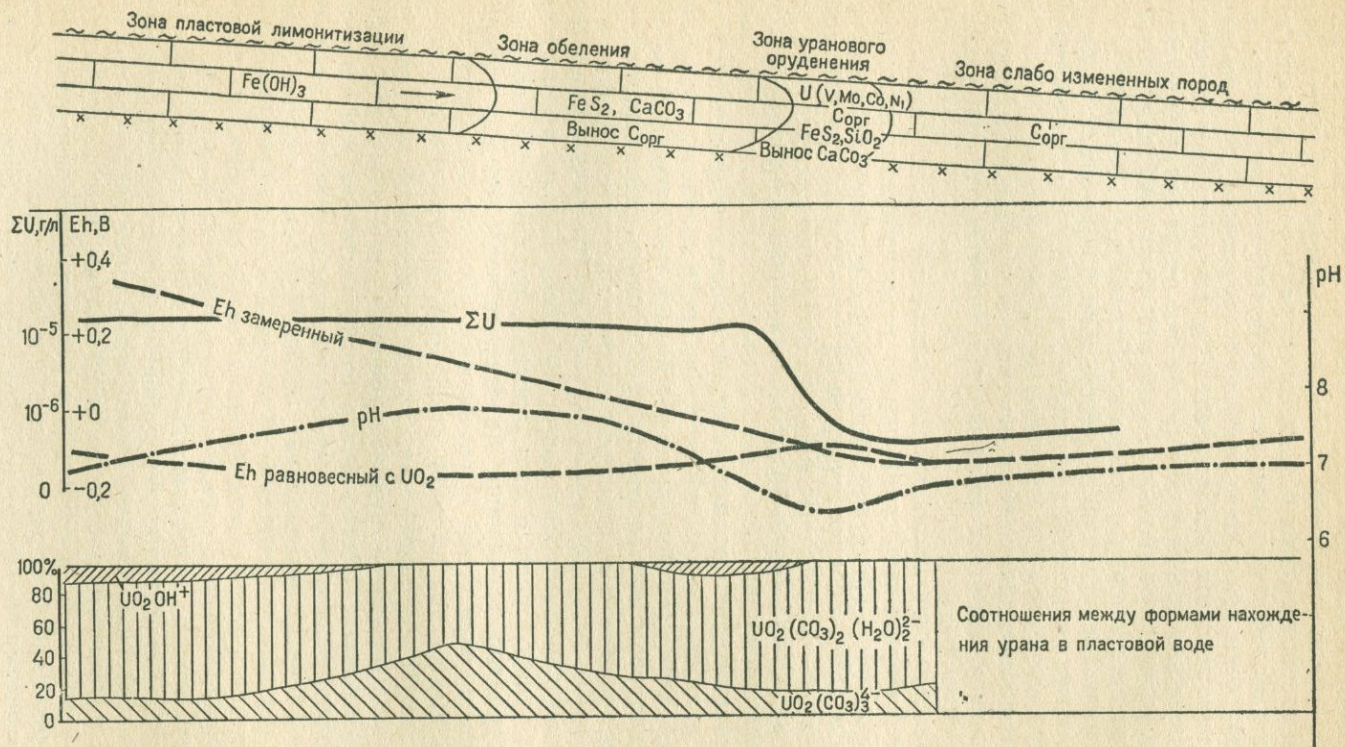


Рис. 35. Схема рудоконтролирующей эпигенетической зональности в карбонатных породах и условия осаждения урана из пластовых вод

служат здесь дисульфиды железа. Вместе с тем присутствие разоб-
щенных и хорошо ограненных сростков кристаллов дисульфидов
и обеднение пород этой зоны железом указывают на перераспреде-
ление железа в слабосероводородной среде этой зоны и, вероятно, на
некоторый вынос его в зону уранового оруденения, дополнительно
обогащенную железом. Поступление CO_2 , а возможно, и гидрофиль-
ных органических кислот в результате окисления битумов вызывало
снижение и последующее повышение рН, что приводило к раство-
рению и затем выпадению (перекристаллизации) кальцита.

Геохимические условия в рудной зоне ближе всего соответст-
вуют той углекисло-сероводородной обстановке с низкими отрица-
тельными значениями Eh и пониженными величинами рН, которая
устанавливается в зонах биохимического окисления скоплений неф-
тяных углеводородов и в которой происходит осаждение урана из
инфильтрационных вод.

Сульфидная сера марказитовых конкреций, прожилковых и не-
правильной формы выделений пирита в ураноносных известняках
(по 15 анализам 3 представительных проб) обогащена легким изо-
топом серы (S^{32}). Среднее значение $\delta\text{S}^{34} = -39,35\%$ при вариациях
в пределах от $-25,0$ до $-46,25\%$, что бесспорно указывает на био-
генное образование дисульфидов железа и сопутствующей им ура-
новой минерализации.

Зона сравнительно мало измененных пород непосредственно про-
должает рудную. Гидрогеохимическая среда, равновесная с поро-
дами этой зоны, соответствует обстановке, наблюдаемой за вну-
тренним контуром нефтеносности поддолинных гидродинамических
нефтяных залежей и за контуром сохранных залежей нефти в не-
эродированных антиклинальных структурах. Это безурановые воды
повышенной общей минерализации, в газовом составе которых пре-
обладают углеводороды и азот, иногда с остаточными concentra-
циями сероводорода, а чаще железистые воды без сероводорода
типа глеевых соленых вод и рассолов.

Как видно на рис. 15 и 34, в рассматриваемых случаях не на-
блюдается строгого соответствия между современной гидрогеохими-
ческой зональностью и рудоконтролирующими эпигенетическими
изменениями пород. Неоген-четвертичные тектонические движения
привели здесь к раскрытию гидрогеологических структур и появле-
нию обособленных артезианских бассейнов, осложняющих крыло
единой водонапорной системы. Изменение направления движения
пластовых вод в связи с обособлением малых артезианских бассей-
нов обусловило возникновение эпигенетических изменений пород
следующей стадии, накладывающихся на ранее сформированную
зональность. Характерное для района усиление неоген-четвертич-
ных движений стало причиной того, что ранние процессы привели
к более глубокому преобразованию пород, чем последующие.
В связи с этим ярко выраженная в породах рудоконтролирующая
зональность слабо замаскирована последующими гипергенными
эпигенетическими изменениями. Это влияние поздних процессов

проявляет себя двойко. В обособленных артезианских бассейнах отдельные части рудных тел и месторождений оказались выведенными на дневную поверхность и в область развития кислородных вод. В результате этого возникли зоны окисления с уран-ванадатовыми и смешанными рудами. Продолжается по настоящее время преобразование и разрушение первичной урановой минерализации вдоль трещин и в глубь монолитных блоков пород. В то же время вблизи очагов краевой разгрузки пластовых вод произошло затопление части месторождений и отдельных рудных залежей нефтью (см. рис. 34) и распространение сероводородных вод в лимонитизированные и красноцветные породы. Эта неравновесность гидрогеохимической среды с породами указывает на геологическую длительность установления полного химического равновесия водного раствора с осадочными образованиями, обладающими пластово-трещинной проницаемостью.

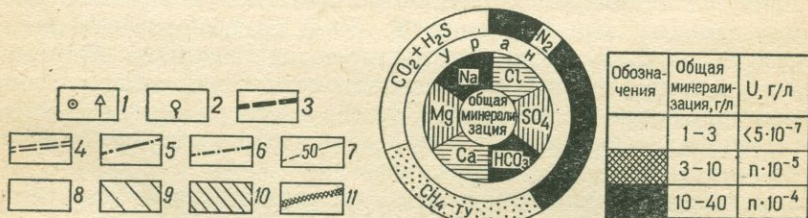
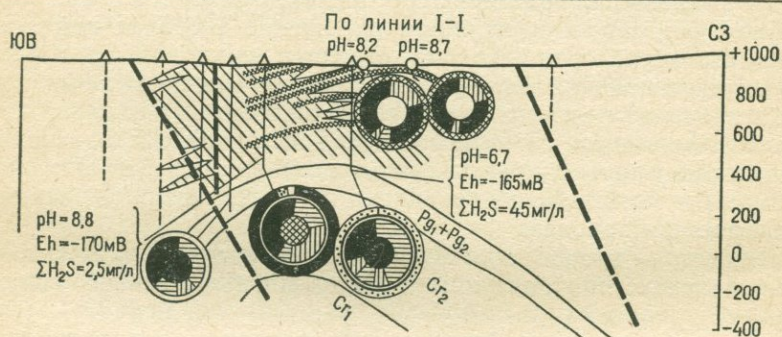
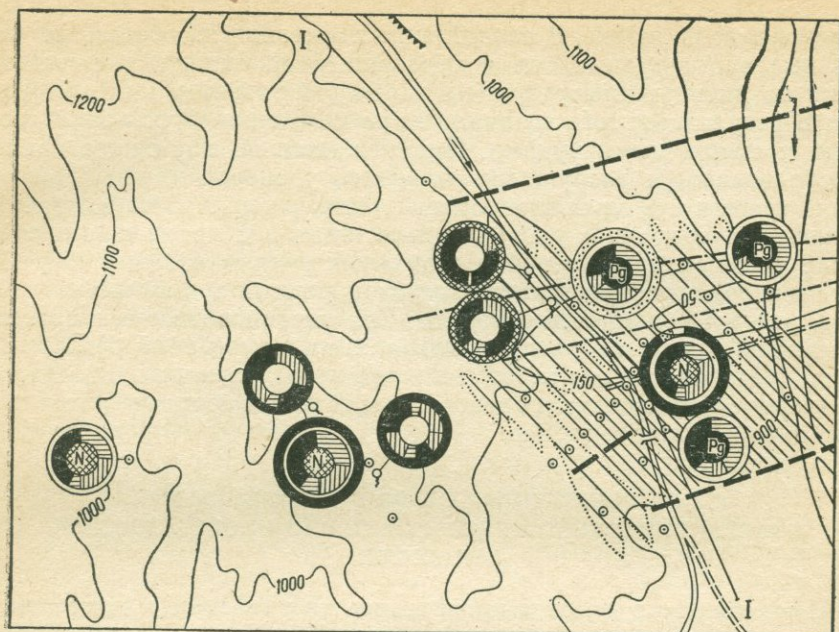
3. РОЛЬ БИОГЕННЫХ ГАЗОВ В ФОРМИРОВАНИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ НАД НЕФТЕГАЗОВЫМИ ЗАЛЕЖАМИ

Изучение этого вопроса проводилось на урановых рудопроявлениях в неогеновых красноцветных молассах (Зеленова и др., 1969). Их общей особенностью является положение в сводах нефтегазоносных структур, осложняющих строение приподнятых крыльев крупных артезианских бассейнов. Урановая минерализация находится в пределах контуров эпигенетически измененных пород красноцветной формации. Эпигенетическое восстановление красноцветных отложений контролируется сводами антиклиналей, осложненных разломами и максимально проявлено по наиболее грубозернистым и проницаемым породам.

Специальные гидрогеохимические исследования выполнялись на рудопроявлении, приуроченном к своду антиклинальной складки с углами падения крыльев $30-50^\circ$ (рис. 36). На южном и северном крыльях структуры бурением установлены разрывные нарушения с амплитудами смещения $40-50$ м. Эпигенетически восстановленные породы четко контролируются южным разломом. От этого разлома до оси антиклинали отложения красноцветной молассы приобрели серый цвет. Дальше к северу сероцветные породы клиновидно внедряются в красноцветную толщу по наиболее грубозернистым пластам и прослоям.

В пределах антиклинали в широком стратиграфическом интервале осадочных отложений наблюдаются признаки нефтегазоносности, с максимумом их проявления в нижележащих палеогеновых и меловых карбонатных и терригенных породах.

Значительное число скважин, вскрывших несколько водоносных горизонтов на разных глубинах, а также наличие источников грунтовых вод, дало возможность выявить характер гидрогеохимической зональности. Вниз по разрезу мезо-кайнозойских отложений



Обозначения	Общая минерализация, г/л	U, г/л
1-3	<5 · 10 ⁻⁷	
3-10	n · 10 ⁻⁵	
10-40	n · 10 ⁻⁴	

Рис. 36. Схематическая геохимическая карта (а) и разрез (б) рудопроявления над нефтегазовой залежью.

1 — скважина на карте и разрезе; 2 — источник; 3 — разлом; 4 — разлом по кровле сеноманского яруса верхнего мела; 5 — ось антиклинали на поверхности; 6 — ось антиклинали по кровле сеноманского яруса; 7 — стратонизогипсы кровли сеноманского яруса; 8 — неизменные красочетные отложения неогена; 9, 10 — эпигенетически измененные неогеновые отложения; 9 — по проницаемым прослоям, 10 — на всю мощность; 11 — зоны пластовой лимонитизации. Циклограмма химического состава подземных вод (во внешнем кольце — состав спонтанного газа, объемн. %; во внутреннем кольце — содержание урана, г/л — в соответствии с приведенной таблицей; в секторах — основные ионы, % мг-экв; внутренний круг — общая минерализация воды — в соответствии с таблицей)

здесь наблюдается увеличение общей минерализации подземных вод. При этом слабощелочные гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные магниевые-натриевые воды сменяются более щелочными хлоридно-сульфатными и близонейтральными хлоридными натриевыми и кальциевыми-натриевыми. Кислородные воды сменяются сероводородными с признаками жидких и газообразных углеводов. Окислительно-восстановительный потенциал вод при этом понижается от высоких положительных до низких отрицательных значений.

Развитие разломов, осложняющих антиклинальную структуру, позволяет предположить возможность гидравлической связи неогеновых и нижележащих водоносных горизонтов. Приуроченность эпигенетических изменений пород к южному нарушению дает основание считать его наиболее вероятным каналом гидравлической связи. Однако при построении графика зависимости содержаний отдельных ионов от величины общей минерализации воды выяснилось очень резкое изменение состава вод на границе неогена и палеогена (Зеленова и др., 1969). В неогеновых отложениях воды гораздо более сульфатны и менее хлоридны. Уменьшение сульфатности вод палеогеновых отложений за счет расходования сульфат-иона на биохимическое окисление органического вещества не увязывается с суммой сульфатной и сульфидной серы в этих водах. Разницу в десятки миллиграмм-эквивалентов трудно объяснить связыванием серы в нерастворимые сульфиды, особенно в мало железистых карбонатных породах палеогена. Следовательно, более вероятно слабая гидравлическая связь водоносных горизонтов палеогена и неогена, разобщенных региональным глинистым водоупором. По-видимому, по южному разлому в неогеновые отложения поступают лишь наиболее подвижные соединения: газообразные углеводороды и сероводород. Обнаружение в сероводородных водах неогена и палеогена активно функционирующих сульфатредуцирующих бактерий позволяет утверждать, что сероводород генерируется и в настоящее время.

На рудопоявлении, где урановое оруденение находится в пределах эпигенетически восстановленных пород неогеновой молассы, несогласно перекрывающих эродированный свод нефтегазоносной структуры, не было возможности изучить химический состав подземных вод. Однако, по данным нефтеразведки, законтурные воды в нижезалегающих юрских отложениях высокоминерализованные (общая минерализация 65—80 г/л), с изменчивой сульфатностью (0,3—2,3 г/л) и повышенным содержанием гидрокарбонатов (0,5—0,9 г/л). В попутном углеводородном газе характерны повышенные содержания кислых газов (4—5% сероводорода и до 3% углекислого газа). Вследствие многочисленных разломов и трещин вблизи свода структуры создались благоприятные предпосылки для поступления глубинных вод в неогеновые красноцветы. Однако наблюдающийся перепад пластовых давлений (около 1 бар.) свидетельствует о плохой проницаемости разломов в настоящее время.

Редкие находки жидких и твердых углеводородов в сильно газонасыщенных плиоценовых породах свода антиклинали (Шуклянский, 1967) указывают на поступление снизу по разломам главным образом газообразных соединений.

Сопоставление гидрогеохимических данных с результатами литологического изучения измененных пород (Зеленова и др., 1969) показывает, что возникновение всех эпигенетических минералов может быть объяснено геохимическими условиями, которые в рудопроявлениях наблюдаются в настоящее время.

В пределах зоны эпигенетической пиритизации биогенный сероводород, поступающий в пластовые воды неогена снизу по разломам, перевел окисное железо в дисульфиды (главным образом в пирит). При этом железо мобилизовалось в первую очередь из гидроокислов и окислов, а затем и из силикатов, в основном из биотита. Наблюдения в шлифах измененных пород показывают также, что освобождавшийся из биотита титан фиксировался на месте в форме лейкоксена и рутила. Силикатная часть минерала преобразовывалась в хлориты.

Подземные воды неогеновых отложений слабощелочные и щелочные, что хорошо согласуется с широким развитием новообразований кальцита. Дополнительная карбонатизация измененных пород связана с поступлением снизу по разломам вместе с сероводородом больших количеств углекислого газа, что согласуется с газовым составом законтурных вод нижележащих нефтегазовых залежей.

В рудопроявлении, залегающем в породах, несогласно перекрывающих свод антиклинали, вокруг зоны эпигенетической пиритизации выделяются пятнисто оглеенные породы, т. е. осветленные, но без новообразований пирита. Кроме того, в ядре зоны пиритизации здесь наблюдается декарбонатизация пород, вплоть до образования алуниа, точнее левигита, диагностированного термическим анализом. По-видимому, насыщенность подземных вод кислыми газами в газоподводящих каналах здесь подавляла буферное влияние пород в такой степени, что создавалось местное подкисление раствора, при котором из силикатов мог высвобождаться алюминий.

Считается, что алуниа образуется в сернокислых растворах с рН 4—5 (Сидоров, 1965). Значение рН водонасыщенной пасты левигита изученного рудопроявления составляет 4,75—5,0.

По экспериментальным данным Ч. М. Кашкай (1970), максимальная величина рН образования алуниа составляет 3—5,3 и лимитируется гидролизом Al^{3+} . В поле устойчивости $Al(OH)_3$ алуниа не образуется. При нормальной температуре ($22^{\circ}C$) из сернокислого раствора с 0,03М концентрацией Al^{3+} в приведенных экспериментах алуниа образовывался в виде гидратированной разновидности — левигита — при рН 3—4. Растворы выдерживались в течение трех месяцев, однако основное минералообразование завершилось в два месяца.

Принимая, что кислые компоненты нефтяных газов состоят главным образом из CO_2 и H_2S , можно оценить их концентрацию для подкисления воды до рН 4. В слабокислой среде сероводородная и угольная кислоты диссоциируют по первой ступени:

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = 10^{-7,24},$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-6,37}.$$

В заданных условиях $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HS}^-} = a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-4}, a_{\text{HCO}_3^-} \simeq a_{\text{CO}_2}$, следовательно,

$$\frac{(10^{-4})^2}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = 10^{-7,24}, \quad a_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{10^{-8}}{10^{-7,24}} = 0,173\text{M},$$

$$\frac{(10^{-4})^2}{a_{\text{CO}_2}} = 10^{-6,37}, \quad a_{\text{CO}_2} = \frac{10^{-8}}{10^{-6,37}} = 0,023\text{M}.$$

При 25° и 1 атм общего давления растворимость в воде $\text{CO}_2 = 0,033\text{M}$, $\text{H}_2\text{S} = 0,1\text{M}$ (Алекин, 1952).

Приведенные результаты показывают, что для снижения рН воды до 4 необходимая концентрация CO_2 значительно меньше растворимости этого газа при нормальной температуре и давлении, а концентрация H_2S несколько превышает его растворимость в воде.

Простейшими экспериментами установлено, что в дистиллированной воде, насыщенной углекислым газом, рН 3,1; в водном растворе, содержащем Na_2SO_4 в количестве 0,5 г/л и насыщенном CO_2 , рН 3,5, а в растворе смеси Na_2SO_4 и Na_2CO_3 с исходной величиной рН 9,2 после насыщения его углекислым газом рН 4,5.

Выделения алунита обнаружены в керне скважин на глубинах 50—200 м. В постплиоценовое время уровень денудационной поверхности на участке рудопроявления изменился несущественно. Поэтому алунитизация протекала, вероятно, при гидростатическом давлении, изменяющемся в пределах от нескольких до 20 ат. При газонасыщении слабоминерализованной сульфатной воды неогеновых отложений в условиях таких давлений подкисление ее до рН 4—5 вполне вероятно. Алунит, по-видимому, образовался под воздействием на алюмосиликаты пород сероводородно-сульфатно-углекислых растворов, возникавших при насыщении инфильтрационных вод газами из нижележащих биохимически окисляющихся нефтегазовых залежей. Ассоциация алунита с монтмориллонитом указывает на резкую неравновесность кислотно-щелочных условий даже в пределах нескольких сантиметров. Алунитизация протекала, вероятно,

в местах конденсации во время растворения спонтанного газа в водах неогеновых отложений, непосредственно у газоподводящих трещин.

Зона оглеения, окружающая пиритизированные породы, указывает на присутствие в составе поступающих газов кроме сероводорода и других восстановителей. Поскольку в оглеенных породах не осталось заметных следов органических веществ, остается предположить, что основным восстановителем здесь являлся водород, содержащийся в составе газов. Под влиянием водородно-углекисло-углеводородного раствора Fe^{III} гидроокислов восстанавливалось до Fe^{II} и выносилось. Восстановление в этой зоне не затронуло окисного железа в более труднорастворимых минералах: гематите, эпидоте и т. п. Можно полагать поэтому, что воздействовавший раствор в стороне от газоподводящих каналов не был кислым, а содержание водорода в газовом составе вод было небольшим. При взаимодействии пород с этим раствором происходила их дополнительная карбонатизация.

При избытке в растворе карбоната закисное железо в бесульфидной среде может связываться в сидерит. В шлифах из образцов оглеенных пород отмечались отдельные ромбоэдри сидерита, но в целом зона отличается некоторым обеднением железом. Совместное осаждение из раствора CaCO_3 и FeCO_3 при нормальной температуре и давлении должно удовлетворять условиям

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \text{PR}_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,32}.$$

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \text{PR}_{\text{FeCO}_3} = 10^{-10,60}.$$

Следовательно, при осаждении кальцита и выносе железа должно соблюдаться условие

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \geq \frac{10^{-8,32}}{10^{-10,60}} \geq 190.$$

Иными словами, при карбонатном оглеении железо может выноситься из пород при содержании в растворе кальция, почти в 200 раз превышающем содержание закисного катионного железа, что, вероятно, и имело место в целом для этой зоны.

Как отмечено выше, урановая минерализация рассматриваемых рудопроявлений локализована в пиритизированных породах вблизи зон пластовой лимонитизации, что позволяет отнести процесс рудообразования к последующему окислительному этапу эпигенетических изменений неогеновых отложений. Присутствие урана в кислородных водах неогеновых отложений, не связанных с рудной минерализацией (10^{-5} г/л), и его полное отсутствие в сероводородных водах ($\ll 10^{-6}$ г/л) позволяют считать кислородные воды рудоносными растворами, из которых происходило и происходит формирование рудной минерализации на выклинивании зон пластового оки-

сления. Вместе с тем измерения восстановительной способности образцов эпигенетически восстановленных пород рассматриваемых рудопроявлений показали, что ни пирит, ни пиритизированные породы не обеспечивают понижений Eh , достаточных для осаждения урана из пластовых вод при его восстановлении. Понижения величин Eh , достаточные для полного осаждения урана из пластовых вод, здесь установлены в сероводородных водах (Eh от -170 до -210 мВ при рН 6,7—8,8). Очевидно, основными восстановителями и осадителями урана в рассматриваемых рудопроявлениях являются не породы, а те же биогенные газы, которые вызывали эпигенетическое восстановление красноцветных пород.

Формирование уранового оруденения могло происходить лишь в условиях движения кислородных ураноносных напорных вод навстречу потоку газообразных восстановителей, поступающих из разломов. При этом постоянное накопление урановой минерализации возможно при сбалансированном поступлении окислителей и восстановителей, т. е. при неподвижной окислительно-восстановительной границе, или при преобладании окислителей над восстановителями, поскольку смещение окислительно-восстановительной границы в сторону окисленных пород консервирует ранее отложенную урановую минерализацию и препятствует ее дальнейшему накоплению в этом месте. Продвижение окисления в глубь сероцветных пород содействует переотложению урана и, следовательно, дальнейшему накоплению оруденения. Именно поэтому урановая минерализация локализована на выклинивании зон пластового окисления эпигенетически восстановленных пород.

*
* *
*

Таким образом, нестерильность недр, наличие в водоносных горизонтах активно функционирующего биоценоза микрофлоры в значительной степени определяет характер гидрогеохимических процессов. Если аэробная микрофлора выступает главным образом в роли катализатора процессов окисления, то анаэробная микрофлора в условиях низких температур и давлений, кроме того, служит в качестве главного агента, создающего резко восстановительную обстановку вследствие накопления химически активных продуктов восстановления, таких, как H_2S и H_2 , в сочетании с «инертными» в окислительно-восстановительном отношении продуктами окисления — CO_2 и H_2O .

В зависимости от протекания сероводородного или водородного брожения или при их совместном развитии возникают качественно различные восстановительные геохимические барьеры.

Восстановление водородом или сероводородом должно вносить специфику в вещественный состав образующейся эпигенетической минерализации. Водородный барьер может приводить к осаждению окислов урана, карбонатов железа, самородного селена, меди и

некоторых других соединений. В сероводородной обстановке образуются, кроме того, сульфиды металлов, таких, как железо, медь, молибден, цинк и др. Поэтому сероводородный барьер, один или в сочетании с водородным, имеет более универсальное значение.

Наиболее интенсивное развитие биохимических окислительно-восстановительных процессов на границах разнородных сред (на выклинивании зон пластового окисления, водонефтяных контактах, границе воды и осадка в водоеме и т. п.) является причиной и относительной локальности в пространстве участков формирования восстановительных геохимических барьеров, которая должна отражаться и в локальности рудной минерализации, возникающей в таких местах.

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОГО ОРУДЕНЕНИЯ И РУДОКОНТРОЛИРУЮЩЕЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Выше неоднократно отмечалось участие газообразных восстановителей как в осаждении урана из подземных вод, так и в эпигенетических изменениях рудовмещающих пород. Выделение специального раздела, посвященного этому вопросу, вызывается необходимостью более конкретного анализа этой роли.

Все исследователи, изучавшие экзогенные эпигенетические месторождения урана, в числе газообразных восстановителей в первую очередь называют сероводород (Смирнов, Щербаков, 1957; «Некоторые...», 1959; «Об эпигенетической...», 1961; Hostetler, Gargels, 1962 и др.). При ближайшем рассмотрении обнаруживается, что существование обстаковки бессероводородного восстановления, которую А. И. Перельман (1958) назвал глеевой, также обязано преимущественно газообразным восстановителям, в первую очередь свободному водороду (Лисицин, Кузнецова, 1967; Лисицин и др., 1969). Поэтому роль сероводорода и водорода в осаждении урана из подземных вод требует отдельного рассмотрения.

1. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА СЕРОВОДОРОДОМ

Согласно исследованиям А. П. Крюкова (1948), В. М. Левченко (1950), Р. Бернера (Berner, 1963), С. С. Заводнова (1965) и других, Eh сероводородных вод определяется системой $S^{2-} = S^0 + 2e^-$, которую при 25°C и 1 бар общего давления удовлетворительно описывает уравнение $Eh = -0,476 - 0,03 \lg a_{S^{2-}}$. Р. Бернер на примере морских прибрежных илов, а С. С. Заводнов по Кавказским Минеральным водам показали удовлетворительную сходимость замеренных значений Eh и определенных по этому уравнению.

Для практического использования уравнение удобнее выразить через аналитически определяемое содержание сероводорода ΣH_2S . В этом случае уравнение приобретает вид:

$$Eh = -0,476 - 0,03 \lg \frac{\Sigma H_2S \cdot K_{1H_2S} \cdot K_{2H_2S} / \gamma_{S^{2-}}}{a_{H^+}^2 + a_{H^+} \cdot K_{1H_2S} / \gamma_{HS^-}}$$

Подставляя уточненные значения 1-й и 2-й констант диссоциации сероводородной кислоты ($K_{1H_2S} = 10^{-6,80}$ и $K_{2H_2S} = 10^{-12,85}$;

определенные соответственно Ф. И. Головиным (1959) и С. С. Заводновым (1965), получим:

$$E_h = -0,476 - 0,03 \lg \frac{\Sigma H_2S \cdot 10^{-19,65} / \gamma_{S^{2-}}}{a_{H^+}^2 + a_{H^+} \cdot 10^{-6,80} / \gamma_{HS^-}}$$

где $\gamma_{S^{2-}}$ и γ_{HS^-} — соответственно коэффициенты активности сульфидного и гидросульфидного ионов;

a_{H^+} — активность водородных ионов.

Теория активностей приложима к растворам с ионной силой не более 0,1, т. е. к подземным водам с общей минерализацией не более 4—6 г/л. Поэтому для наиболее частых случаев более минерализованных вод обычно невозможно рассчитать активную концентрацию ионов. Правда при необходимости, получения точных данных можно с помощью серебро-сульфидного электрода непосредственно измерить активность сульфидного иона (S^{2-}) в воде (Berger, 1963). В обычных случаях, когда в воде определены ΣH_2S и величина рН, с допустимой погрешностью можно рассчитать величину E_h , пренебрегая коэффициентами активности. Ошибка невелика, поскольку в формуле для расчета равновесной величины E_h содержания сероводорода и коэффициенты активности находятся под знаком логарифма. Изменение величины одного из этих сомножителей в 10 раз изменяет E_h раствора на 30 мв, следовательно, для большей части природных вод влияние ионной силы раствора соизмеримо с точностью полевых измерений E_h природных незабуференных вод платиновыми электродами.

Величина E_h сероводородной воды может быть поэтому определена по приближенному уравнению:

$$E_h = -0,475 - 0,03 \lg \frac{\Sigma H_2S \cdot 10^{-19,65}}{a_{H^+}^2 + a_{H^+} \cdot 10^{-6,8}}$$

На рис. 37 приведено графическое сопоставление замеренных значений E_h сероводородных вод разной степени и характера общей минерализации с их расчетным полем. Расчетные границы определены для интервала содержаний сероводорода от 3,4 г/л (растворимость сероводорода в воде) до $5 \cdot 10^{-5}$ г/л (минимальная концентрация, до которой, по С. С. Заводнову, система $S^{2-} = S^0 + 2e^-$ обуславливает E_h).

В принятом интервале концентраций поле сероводородных вод ограничивают уравнения:

для содержания сероводорода $5 \cdot 10^{-5}$ г/л = $10^{-7,8}$ М

$$E_h = +0,349 + 0,03 \lg (a_{H^+}^2 + a_{H^+} \cdot 10^{-6,8});$$

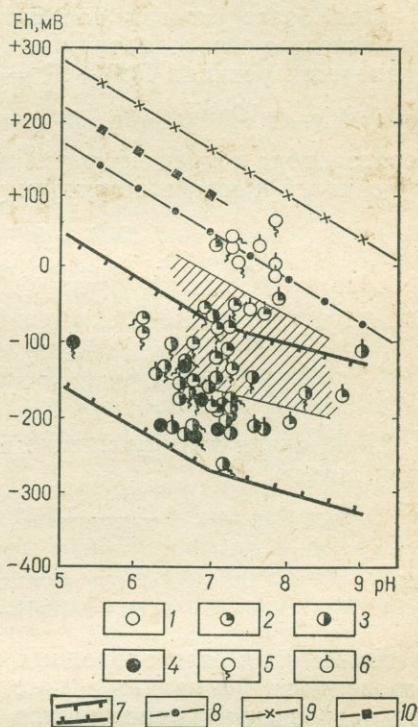
для содержания сероводорода 3,4 г/л = 10^{-1} М

$$E_h = +0,145 + 0,03 \lg (a_{H^+}^2 + a_{H^+} \cdot 10^{-6,8}).$$

На рис. 37 видно, что величины Eh—рН сероводородных вод находятся, как правило, внутри теоретического поля их устойчивости. Однако внутри этого поля наблюдается не строгая зависимость величины Eh от концентрации сероводорода в растворе. Более того, выделяется группа источников и скважин, находящаяся выше границы Eh—рН равновесных сероводородных вод. Эти отклонения от ожидаемых зависимостей имеют две причины. В большинстве случаев завышения Eh против равновесных значений являются следствием опробования неравновесных вод. Гидрогеологический анализ таких водоисточников показывает возможность смешения разнородных вод (скважины, оборудованные на несколько водоносных горизонтов, длительно самоизливающие скважины вблизи границ геохимических зон, источники со смешением восходящих и нисходящих вод). Очень низкие значения Eh в водах, не насыщенных сероводородом, приходится объяснять наличием в них

Рис. 37. Eh—рН диаграмма сероводородных вод.

Содержание H_2S в воде (в мг/л): 1 — следы, 2 — 1—10, 3 — 10—100, 4 — 100—500, 5 — источник; 6 — скважина; 7 — интервал Eh—рН сероводородных вод при содержаниях ΣH_2S от 0,05 до 3400 мг/л; 8 — линия равновесия FeS_2 и Fe_2O_3 ; 9 — линия равновесия FeS_2 и $Fe(OH)_3$; 10 — линия экспериментального равновесия пиритов с водным раствором в герметично упакованных образцах. Заштриховано — поле осаждения урана из пластовых вод



более сильного восстановителя, чем сероводород. Предположительно, это могут быть некоторые виды растворенных органических веществ, а также атомарный водород, выделяющийся в процессе анаэробного разложения органического вещества.

Таким образом, окислительно-восстановительные потенциалы сероводородных вод в общем находятся в соответствии с потенциал-задающей системой $S^{2-} = S^0 + 2e^-$. Однако имеется ряд отклонений от условий, определяемых приведенным уравнением; это указывает на то, что сероводород — не единственный потенциал, определяющий компонент подземных сероводородных вод.

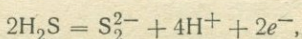
Приведенные на рис. 37 линии равновесия дисульфида железа с окислом и гидроокислом находятся выше поля сероводородных вод, что вполне естественно, поскольку активность сероводорода

при указанных равновесиях значительно меньше его минимального содержания ($5 \cdot 10^{-5}$ г/л), влияющего на величину Eh. Появление аналитически определяемых количеств сероводорода в водах во всех случаях должно приводить к восстановлению окисного железа. Поэтому сероводородные воды, обнаруживаемые в лимонитизированных или первично красноватых породах, могут быть интерпретированы только как неравновесные, с незаконченным восстановлением окисного железа.

При более строгом рассмотрении условий осаждения дисульфида железа сероводородом необходимо проанализировать условия равновесия реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2^{2-} = \text{FeS}_2$. При химическом равновесии

$$a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{S}_2^{2-}} = 10^{-30,5} \quad \text{или} \quad \lg a_{\text{Fe}^{2+}} + \lg a_{\text{S}_2^{2-}} = -30,5. \quad \text{Равновесие}$$

сероводорода с дисульфидным ионом определяется следующей полуреакцией и соответствующим уравнением:



$$\text{Eh} = 0,76 - 0,12\text{pH} + 0,03 \lg a_{\text{S}_2^{2-}} - 0,06 \lg a_{\text{H}_2\text{S}},$$

откуда

$$\lg a_{\text{S}_2^{2-}} = \frac{\text{Fh}}{0,03} - 25,3 + 4\text{pH} + 2 \lg a_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Подставляя это выражение в уравнение произведения активностей, имеем

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}} + \frac{\text{Fh}}{0,03} - 25,3 + 4\text{pH} + 2 \lg a_{\text{H}_2\text{S}} = -30,5$$

или

$$\text{Eh} = -0,156 - 0,12\text{pH} - 0,03 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 0,06 \lg a_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Выше поля сероводородных вод, т. е. в условиях, при которых сероводород не является потенциалопределяющим компонентом, его равновесную концентрацию можно оценить исходя из величин остальных параметров, входящих в это уравнение. При равновесии закисного железа с гидроокислом (см. рис. 39) при pH 7 и Eh +150 мВ активность закисного железа $a_{\text{Fe}^{2+}}$ равна 0,1 мг/л. Подставляя численные значения, получим, что равновесная концентрация сероводорода в этих условиях равна: $+0,150 = -0,156 - 0,12 \times 7 - 0,03 \lg 10^{-5,7} - 0,06 \lg a_{\text{H}_2\text{S}}$ или $\lg a_{\text{H}_2\text{S}} = 0,825$, $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-13,75} = 1,7 \cdot 10^{-14}$.

При pH 7 $a_{\text{H}_2\text{S}} \approx 0,5 \sum \text{H}_2\text{S}$.

Следовательно, в условиях равновесия дисульфида с гидроокислом и 0,1 мг/л закисного железа суммарное количество сероводорода не должно превышать $2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-14} = 3,56 \cdot 10^{-13}$ М, что значительно меньше аналитически определяемых количеств.

Из приведенной оценки следует также, что в тех случаях, когда в растворе нет аналитически определяемых концентраций сероводо-

рода, в равновесии с дисульфидом возможно нахождение в растворе значительных количеств закисного железа, особенно при пониженных величинах рН.

На рис. 37 полоса осаждения урана из пластовых вод, ограничивающая его миграцию, находится в верхней половине поля сероводородных вод и выходит за его пределы. Из этого следует, что сероводород может быть восстановителем урана. Вместе с тем их взаиморасположение позволяет понять причину нахождения в отдельных случаях заметных количеств урана в сероводородных водах. Помимо наличия урана в сероводородных водах вследствие неустановившегося химического равновесия, при котором уран в растворе находится в метастабильном состоянии, вполне правомочно также присутствие растворенного урана, химически равновесного с сероводородным раствором.

Уран не образует устойчивых соединений с сульфидным или гидросульфидным ионом и осаждение его сероводородом происходит в тех случаях, когда последний обеспечивает необходимое для этого понижение окислительно-восстановительного потенциала. В зависимости от содержания и форм нахождения урана в подземных водах для его осаждения необходимы разные количества сероводорода. Из интервала E_h осаждения урана следует, что в тех случаях, когда подземные воды содержат высокие концентрации урана и мало карбонатны, начало его осаждения обеспечивается количествами сероводорода, не превышающими следов. При дальнейшем возрастании концентрации сероводорода полнота осаждения урана из раствора увеличивается. С помощью вышеприведенного уравнения взаимосвязи величины E_h и концентрации сероводорода в растворе нетрудно показать, что величины E_h ниже тех, что необходимы для полного осаждения урана из пластовых вод, могут быть обеспечены концентрацией сероводорода в несколько миллиграммов на литр воды. Устойчивость заметных концентраций урана (10^{-5} — 10^{-6} г/л) в сероводородных водах обеспечивается только при существенных концентрациях карбонат-иона, связывающего этот элемент в уранил-карбонатные комплексы. Во всяком случае заметное уменьшение содержания урана в сероводородных водах по мере понижения их E_h (см. рис. 21) указывает на то, что сероводород препятствует миграции урана в растворе.

2. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ВОДОРОДОМ

Если о роли сероводорода в восстановлении и осаждении урана имеется много геохимического и гидрогеохимического материала, то этого нельзя сказать о водороде. Более того, в литературе почти не обсуждается влияние водорода на миграцию урана, хотя хорошо известна восстановительная способность водорода, используемая в аналитической химии и технологии получения урана.

Система $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ в электрохимии считается обратимой благодаря каталитическому свойству пластины, используемой

в эталонном водородном полуэлементе. В природных условиях зоны гипергенеза роль катализатора, расщепляющего молекулярный водород на атомарный, выполняют упоминавшаяся выше гидрогеназа микрофлоры, некоторые глинистые минералы и т. п. Кроме того, в пластовых водоносных горизонтах достаточно времени для установления химического равновесия водорода с другими реагентами. Поэтому в гидрогеохимии рассматриваемая система также обратима и может быть описана известным уравнением $E_h = -0,03 \lg P_{H_2} - 0,06 \text{ рН}$, откуда $\lg P_{H_2} = \frac{-E_h}{0,03} - 2 \text{ рН}$.

Из этого уравнения следует, что в интервале условий осаждения урана из пластовых вод E_h от +20 до -150 мВ при рН 6,5 и E_h от -90 до -200 мВ при рН 8,5, активность водорода в растворе составляет соответственно $10^{-13,7} - 10^{-8}$ и $10^{-14} - 10^{-10}$, что значительно меньше равновесных активностей сероводорода. Водород в природных условиях является более сильным восстановителем, чем сероводород.

Одной из причин недостаточного изучения водорода в геохимии и гидрогеохимии представляется отсутствие высокочувствительных и производительных методов его определения непосредственно в полевых условиях. В отличие от сероводорода запахом или каким-либо визуальным признаком водород себя не проявляет. Существующие лабораторные методы определения водорода в составе природных газов до недавнего времени также не вызывали доверия, поэтому ряд весьма авторитетных исследователей сомневался в нахождении его заметных концентраций. Другой причиной ошибочных обнаружений водорода служило применение непригодных дегазаторов (Левит, 1954) и шаровых мельниц при дроблении образцов для дегазации (Гуревич, 1946). В обоих случаях в качестве источника частых ошибок называют появление водорода в результате электрохимической коррозии металла. Неоднократно обращалось внимание, кроме того, на появление водорода в простаивающих скважинах вследствие взаимодействия воды со стальными обсадными трубами (Вещезеров, 1963; Лисицин, Кузнецова, 1967).

С учетом всех этих осложняющих обстоятельств в настоящее время все же можно считать точно установленным, что водород в недрах может выделяться при нагревании образцов изверженных пород; известен он также в составе выбросов вулканических газов (Савченко, 1935; Набоко, 1959; Matsuo, 1961 и др.). Высокие концентрации водорода обнаружены в закрытой пористости и в пустотах ряда изверженных пород («О содержании...», 1967 и др.), он установлен в связи с глубинными разломами земной коры (Виноградов, 1959; Хмелевская, 1947; Бетелев, 1965 и др.), в минералах эндогенных месторождений (Элинсон, Сазонов, 1966 и др.), причем здесь его содержания увеличиваются с глубиной (Голубев и др., 1970).

В осадочном чехле помимо зон глубинных разломов водород установлен в породах ряда угленосных и нефтегазоносных районов, в залежах калийных солей и даже в современных болотах.

Так, по данным М. Г. Гуревича (1946), содержание водорода в естественных выходах газа в шахтах Кузбасса составляло до 20 объемн.%, а в образцах керна и шлама разведочных скважин — несколько процентов. При этом дегазация образцов, отобранных в стеклянную посуду, состояла в вакуумировании без дробления и нагревания. В буровом растворе скважин в Карагандинском бассейне и Донбассе М. М. Элинсон обнаружены концентрации водорода, иногда достигающие 40% от объема исследованного газа (Соколов, 1956). Газ, извлеченный из пород Донбасса, по данным М. М. Элинсон (1949), также в большинстве случаев содержит водород вместе с метаном и углекислым газом. При этом метан входит в состав газа из образцов, отобранных в непосредственной близости к угольному пласту, и не обнаруживается на значительных расстояниях от угольных пластов. Содержание водорода от 0 до 84,43%, наиболее обычное 2,5—40%, причем он был найден во всех образцах пород угленосной формации. Специальной проверкой установлено, что появление водорода не связано с реакциями в шаровой мельнице.

В современных болотных газах водород обнаруживается в больших количествах (до 0,3%) при использовании высокочувствительной аналитической аппаратуры. В таких же малых концентрациях найден водород и в газах некоторых грязевых вулканов («Водород...», 1955). В. И. Вернадский в 1925—1927 гг. отмечал, что в грязевых сопках Апшерона встречался газ, на 15,4% состоящий из водорода.

В. И. Вернадский писал также об обнаружении еще в 1879 г. до 33,1% водорода в соляных коях Ней-Страстфурта. На своеобразный состав природных газов в залежах Соликамских калийных солей обратил внимание А. А. Черепенников (1949). Главная их особенность состоит в большом количестве водорода, который распространен преимущественно в верхних пластах солевой залежи, представленных карналлитами и частично сильвинитами. Максимальные содержания водорода находятся в микровключениях в карналлите, где он находится в количестве до 11 мл/кг. В свободных газах содержание водорода достигает 30—50% и более, кроме того, присутствуют азот, метан и высшие углеводороды. Относительно причин обнаружения высоких концентраций водорода в слоях представляются логичными следующие соображения. Хотя галогенные формации в целом относительно мало благоприятны для накопления существенных количеств органического вещества, однако свойственные им глинистые и иные минеральные прослои, отражающие временные нарушения режима соленакопления, могут быть обогащены органикой. С другой стороны, при длительном хранении насыщенных растворов хлористого калия в лаборатории наблюдается развитие скоплений бурых

и зеленовато-бурых водорослей на осадке соли. Предельное насыщение хлористым калием не является препятствием для развития органической жизни. Газообразование, связанное с метаморфизацией органического вещества во включениях, запечатанных в солях, протекает автономно и без обмена с окружающей средой. В таких изолированных линзах возможно длительное сохранение химически активных газообразных составляющих, которые в других условиях должны расходоваться в ходе химических реакций. Возможно, что именно изолированное нахождение в химически инертной среде и объясняет высокие концентрации водорода в газах соляных залежей.

Н. Р. Шороховым (1960) на основе обобщения геологических материалов и нескольких тысяч анализов газа по Русской платформе установлена приуроченность повышенных содержаний водорода в пластовом газе к определенным стратиграфическим горизонтам, причем этот вывод не является следствием аналитических ошибок или генерации водорода в процессе бурения и в буровом растворе. По его данным, во всех случаях повышенные концентрации водорода согласуются с особенностями геохимической обстановки в пласте, со структурным фактором и с литологическим составом пород. При этом было установлено, что концентрации водорода в растворенных и спонтанных газах Русской платформы редко бывают высокими, что автор объясняет его значительно большей упругостью по сравнению с другими компонентами пластовых газов. Характерно, что интенсивное проявление водородного газа отмечается только в первое время после разбуривания отдельных пачек песчано-глинистых пород, содержащих растворенный и сорбированный водород.

В нефтеносных структурах водород скапливается преимущественно над нефтяными залежами в покрывающих породах, причем последние могут и не содержать прямых признаков нефтеносности. Чем выше степень осернения и окисления нефтей в пластах, тем большее количество водорода обнаруживается в вышележащих отложениях. Установлено также, что легким нефтям с низкими содержаниями асфальтенов и серы сопутствуют незначительные концентрации водорода, а чисто газовые залежи, как правило, лишены его полностью.

А. С. Зингер (1962), основываясь на результатах опробования скважин нефтегазовых месторождений Нижнего Поволжья, также обращает внимание на приуроченность водорода к определенным стратиграфическим горизонтам, хотя отмечает и случаи обнаружения водорода в породах различного возраста. Высокие концентрации водорода (до 15—43 объемн. %), по данным этого автора, обнаруживаются в водах из терригенных пород тульского и бобринского горизонтов. Для водородсодержащих вод характерны высокие концентрации железа, измеряющиеся сотнями миллиграммов на литр (до 1152 мг/л).

Интересные результаты по изменению газового состава вод осадочного чехла с глубиной установлены в Аралсорской сверхглубокой скважине. В монотонно переслаивающихся песчано-глинистых породах пермо-триаса углекисло-азотный состав газа сменяется на глубинах более 5 км водородно-углекислым и даже углекисло-водородным («О первых...», 1971). Появление существенно водородных газов на больших глубинах объясняется высокими температурами (более 150°С) и давлениями (около 600 атм), при которых водород становится термодинамически устойчивым и способным определять состав подземной атмосферы.

Приведенный литературный обзор показывает довольно широкое, хотя и неравномерное распределение водорода в недрах. Устанавливаются два главных процесса его образования и поступления в подземные воды. Это биогенное разложение органических веществ при нормальных температурах и абиогенная генерация при высоких температурах. При обоих способах генерации все случаи обнаружения существенно водородных газов относятся к хорошо изолированным участкам. В менее изолированных местах водород обнаруживается в низких концентрациях, что объясняется его исключительной летучестью, а также и химической активностью.

По указанным причинам в экзогенных урановых месторождениях, приуроченных к артезианским бассейнам с преимущественно инфильтрационными водами и относительно активной гидродинамикой, трудно ожидать скоплений водорода. Тем не менее имеющиеся данные указывают на определенное участие водорода в экзогенных эпигенетических процессах и на рассматриваемых месторождениях.

В предыдущей главе отмечалось наличие в участках восстановительных геохимических барьеров активно функционирующей водородобразующей и водородокисляющей микрофлоры, а также автотрофных микроорганизмов, использующих водород в качестве энергетического источника при метановом брожении. В некоторых месторождениях невысокие концентрации водорода были обнаружены прямыми газовыми анализами как в подземных водах, так и в газе, извлеченном из образцов пород при их вакуумной дегазации. Газовым анализом водород был установлен не на всех месторождениях, но там, где он присутствует, его максимальные концентрации найдены в зарудных сероцветках. В урановых рудах содержания водорода значительно меньше, а вблизи лимонитизированных пород он отсутствует в составе растворенных газов (табл. 32).

Итак, осаждение урана из подземных вод при его восстановлении может происходить не только при непосредственном участии вещества водоносных пород. Восстановители урана в водоносном горизонте могут находиться в составе спонтанного и растворенного газа. Эти газы могут генерироваться как на месте, так и поступать в результате латеральной миграции и по дизъюнктивам из

Примеры состава газа, извлеченного в вакуумированные пипетки из раздробленных, водонасыщенных и герметизированных образцов после измерений Eh*

Номер образца	Образец	pH	Eh, мВ (в числителе — до дегазации; в знаменателе — после дегазации)	Состав газа, объемн. % (в числителе — исходный состав по анализу; в знаменателе — после удаления примеси воздуха)				
				O ₂	H ₂	CO ₂ и другие кислые газы	CH ₄ + т. у.	N ₂ + р. г.
7502/84	Песчаник глинистый, темно-серый, слабосцементированный	7,8	$\frac{-170 \pm 10}{-160}$	$\frac{11,25}{0}$	$\frac{7,5}{42,8}$	$\frac{3,75}{21,4}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{76,5}{35,8}$
7502/67	Песчаник зеленовато-серый	7,5	$\frac{-250 \pm 10}{-190}$	$\frac{15,0}{0}$	$\frac{5,0}{40,03}$	$\frac{5,0}{40,03}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{75,0}{19,4}$
7509/54	Песчаник глинистый, серый	8,1	$\frac{-245 \pm 5}{-130}$	$\frac{8,75}{0}$	$\frac{5,0}{20}$	$\frac{8,75}{35}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{77,5}{45}$
33—6/93	Песок серый, рудный с включениями темно-серой глины, 10 см от лимонитизированных пород		$\frac{-190 \pm 10}{-}$	$\frac{15,0}{0}$	$\frac{0,0}{0}$	$\frac{2,5}{7,3}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{82,5}{27}$
33—6/92	Глинистые линзы темно-серого цвета из серого песка. Рудный интервал	7,4	$\frac{-130 \pm 10}{-}$	$\frac{17,5}{0}$	$\frac{3,75}{23}$	$\frac{12,5}{76}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{66,25}{1}$
33—6/78	Песок светло-серый с розоватым оттенком обломочных зерен	7,5	$\frac{-175 \pm 15}{-110 \pm 15}$	$\frac{5,0}{0}$	$\frac{3,75}{11,7}$	$\frac{7,5}{23,3}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{83,75}{65}$
7507/50	Алеврит темно-серый, с многочисленными обугленными растительными остатками (фюзен)	6,7	$\frac{0 \pm 70}{0 \pm 70}$	$\frac{15,0}{0}$	$\frac{2,6}{50}$	$\frac{1,25}{24}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{81,25}{26}$
85/70	Песок серый, рудный	7,4	$\frac{-200 \pm 50}{-}$	$\frac{2,0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2,5}{97,7}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{77,5}{2,3}$
10370	Песок темно-серый, с выделениями пирита и мельниковита	7,2	$\frac{-225 \pm 25}{-}$	$\frac{18,75}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{13,75}{100}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{67,5}{0}$

* Анализ газа выполнен в лаборатории геохимии газов ИГЕМ АН СССР.

Номер образца	Образец	pH	Eh, мВ (в числителе — до дегазации; в знаменателе — после дегазации)	Состав газа, объемн. % (в числителе — исходный состав по анализу; в знаменателе — после удаления примеси воздуха)				
				O ₂	H ₂	CO ₂ и другие кислые газы	CH ₄ + т. у.	N ₂ + р. г.
10470	Глина зеленоватосерая	6,8	-100 \pm 10	13,75	0	12,5	0	73,75
				0	0	78,2	0	21,8
5269	Уголь фюзеновый нижнечетвертичного возраста, с линзами карбоната и игольчатыми выделениями гипса	7,0	+40 \pm 5	16,25	0	15,0	0	68,75
				0	0	91,5	0	8,5

других горизонтов осадочного чехла и из кристаллического фундамента. Благоприятные литолого-фациальные особенности отложений для локализаций урановых руд на выклинивании зон пластового окисления в этом случае отступают на второй план, и главным в размещении руд становится структурный контроль поступления указанных восстановителей урана навстречу потоку ураноносных вод или их смешение вблизи каналов гидравлической связи разнородных водоносных горизонтов.

3. ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ НА КонтРАСТНОСТЬ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА

Согласно основным положениям современной органической геохимии нефти любой артезианский бассейн, воды которого содержат некоторые количества углеводородов, нельзя рассматривать иначе как область их миграции, находящейся на какой-то стадии длительного непрерывного процесса. При погружении породы под вышележащие отложения процесс метаморфизации органического вещества сопровождается выделением подвижных, главным образом газообразных соединений. Установлено, например, что общее количество летучих продуктов метаморфизма гумусового органического вещества в интервале от стадии торфа до средней буроугольной стадии близко к 30% от исходного веса. Примерно столько же их выделяется в следующем интервале — от средней буроугольной до средней каменноугольной стадии (Успенский, 1970).

С прекращением вследствие подъема данного участка земной коры дальнейшей метаморфизации органического вещества и свя-

занной с ним генерации газов осадки вступают в фазу постепенной дегазации.

Согласно закону Генри, отношение летучести компонента в газовой фазе к концентрации этого компонента в жидкой фазе, находящейся в равновесии с газовой, не зависит от концентрации компонента и является функцией только температуры и давления. При движении насыщенной газом воды с больших глубин при снижении пластового давления из воды выделяется растворенный газ. При этом газ, выделяющийся из воды при высоких давлениях, должен содержать больше плохо растворимых компонентов, чем выделяющийся из воды при низких давлениях. Дегазация жидкости, несомненно, должна находить отражение и в эпигенетических изменениях водовмещающих пород, однако до последнего времени на это явление обращалось недостаточно внимания.

О том, что подземные воды часто бывают газонасыщенными, свидетельствует широкое распространение газовых залежей в антиклинальных ловушках водоносных горизонтов осадочной толщи. Пространственная связь экзогенных урановых месторождений с газонасностью погруженных частей осадочного чехла по существу не имеет исключений. Она характерна для районов урановых месторождений как в Советском Союзе, так и за рубежом.

При усилении водообмена часть наиболее растворимых и находящихся в меньшей концентрации газов удаляется вместе с водой к основным очагам разгрузки. Другая часть газов, находящихся в состоянии насыщения, при уменьшении давления приобретает способность к выделению в спонтанном виде и к движению вверх по восстанию пластов, иногда навстречу движению пластовых вод. Естественно, что возникновение разломов также способствует дегазации вод глубоких водоносных горизонтов, разгружающихся по этим каналам.

При теоретическом анализе движения нефти и газа в водонасыщенных породах проводят различие между их первичной миграцией из материнских пород в пласты-коллекторы и движением этих флюидов в последних. Доказано, что первичная миграция нефти в жидком или газообразном состоянии происходит главным образом под влиянием капиллярных сил и всегда направлена от мелкозернистых к грубозернистым породам. В породах-коллекторах действие капиллярных сил ослабевает. Разделение воды, нефти и газа в скелетных коллекторах происходит главным образом вследствие различий в плотностях и зависит также от скорости движения воды и элементов залегания пород. Например, при моноклинальном залегании пласта возможны движение нефти вслед за водой с некоторым отставанием и миграция газа навстречу потоку подземных вод (рис. 38).

Естественно, что в реальных условиях изменения взаимной растворимости на путях миграции вследствие изменения давления температуры, химических взаимодействий с породами и т. п. изло-

женная схема усложняется. Но возможность движения газообразных восстановителей навстречу потоку инфильтрационных вод в настоящее время достаточно обоснована в подземной гидродинамике.

В каждом артезианском бассейне постепенно достигается такая стадия дренированности, когда поступление подвижных продуктов метаморфизма из органического вещества материнской породы практически прекращается. Из воднорастворенных газов исчезает углеводородная составляющая и они приобретают характер преимущественно азотных газов атмосферного происхождения. В этой ситуации только в приразломных участках можно ожидать наличия газов, характерных для иной обстановки и поступающих из нижележащих горизонтов осадочного чехла и из консолидированного фундамента.

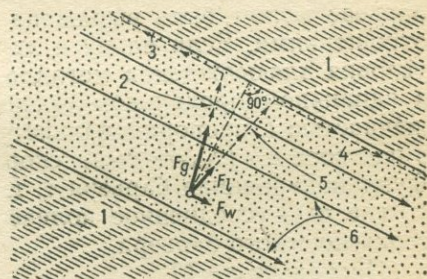


Рис. 38. Раздельная миграция нефти и газа в гидродинамических условиях. По Губерту (Уист, 1969).

1 — сланцы; 2 — путь миграции газа; 3 — к ловушке газа; 4 — к ловушке нефти; 5 — путь миграции нефти; 6 — направление движения воды

Независимо от способа поступления в водоносный горизонт газа в виде водного раствора, который выжимается из уплотняющихся несkeletalных пород, диффузионного потока, распределяющегося в водной среде, свободной газовой фазы и т. п., водная среда коллектора в течение геологического времени непрерывно пополняется газами, что не может не оказывать влияния на минеральную среду как вод, так и вмещающих пород. Распределение газообразных восстановителей урана в водоносных горизонтах определяется как литолого-фациальными особенностями отложений, контролирующими распределение исходного органического вещества, так и постседиментационной тектоникой (пликативной и дизъюнктивной), контролирующей пути миграции и места преимущественного скопления газообразных восстановителей.

Контрастность восстановительного геохимического барьера, образовавшегося при участии газообразных восстановителей, определяется состоянием баланса поступления металлоносного раствора и его восстановителя в зону реакции. Развитие пластового окисления отражает преобладание окислителей над восстановителями. Когда содержащиеся в водоносном горизонте восстановители при взаимодействии с инфильтрационными ураноносными водами обеспечивают понижение окислительно-восстановительного потенциала, достаточное для восстановления урана, возникает его восстанови-

тельный геохимический барьер. Величина остаточной концентрации урана за барьером зависит от степени снижения окислительно-восстановительного потенциала. При продвижении фронта пластового окисления неоднородность состава пород и неравномерное распределение эпигенетических восстановителей урана (жидких и газообразных) должны приводить к изменению величины перепада Eh во времени и в пространстве. При повышении минимальных значений окислительно-восстановительного потенциала до величин, при которых равновесное содержание урана в растворе становится равным его содержанию в поступающих кислородных водах, будет происходить только переотложение ранее сформированного оруденения без дополнительного привноса урана. При дальнейшем повышении Eh восстановительный барьер полностью исчезает, и ранее сформированные руды разубоживаются.

В общем виде гидродинамика рудоотложения в геохимическом барьере может быть выражена следующими количественными соотношениями. Если на пути движения подземной воды создаются условия для осаждения металла, то его количество M , осажденное в единичном продольном сечении геохимического барьера протяженностью l , пропорционально уменьшению концентрации металла в растворе $c = (c_{нач} - c_{кон})$, скорости фильтрации воды v и времени функционирования барьера τ , т. е. $M = cv\tau = ml$,

где m — усредненное количество металла в единичном объеме геохимического барьера.

Поскольку $v = kI$,

где I — гидравлический уклон; k — коэффициент фильтрации, то $ml = ckI\tau$,

а переходя от количества металла к его средней весовой концентрации

$$q = \frac{m\rho_0}{\rho}.$$

где ρ_0 — плотность раствора, в большинстве случаев близкая к единице; ρ — плотность породы, получаем

$$q\rho l = ckI\tau,$$

откуда

$$q = \frac{ckI\tau}{\rho l}.$$

Параметры, входящие в приведенное уравнение, равноценны. Очевидно, важнейшее значение для рудообразования имеют параметры максимальной изменчивости. Согласно сводным табличным данным (Кобранова, 1962; Дортман и др., 1964) и гидрогеологическим параметрам, определяемым при разведке месторождений, максимальные вариации плотности пород рудоносных горизонтов могут быть приняты в пределах от 1,4 до $2,8 \cdot 10^3$ кг/м³. Коэффициент фильтрации обычно изменяется от 10^{-1} до 10^{+1} м/сут; гидравлический уклон — от 10^{-2} до 10^{-3} . Содержания урана в пластовых водах, поступающих к формирующейся рудной минерали-

зации и вытекающих из пределов восстановительного геохимического барьера, изменяются от 10^{-4} до 10^{-6} г/л. Изменения всех указанных параметров в природных условиях не превышают, таким образом, двух математических порядков. Наибольшую изменчивость испытывают протяженность геохимического барьера, которая может измеряться и сантиметрами и километрами, а также фактор времени, который может достигать миллионов лет. Следовательно, важнейшими факторами формирования эпигенетических рудных месторождений являются протяженность геохимических барьеров, отражающих химические свойства природных реагентов, в том числе и скорость их взаимодействия, а также длительность процесса рудообразования, зависящая от стабилизации тектонического режима благоприятного для рудообразования.

Для наглядного представления о значимости рассматриваемых параметров в процессе рудообразования рассмотрим вышеприведенное уравнение в численных выражениях. В качестве примера определим время, необходимое для формирования рудоносной полосы со средним содержанием металла 0,04% ($4 \cdot 10^{-4}$ г/г) при протяженности геохимического барьера в 100 м (10^4 см) в породах с плотностью 2 г/см³, при коэффициенте фильтрации 1 м/сут ($3,64 \cdot 10^4$ см/год) и гидравлическом уклоне 10^{-2} за счет подземных вод с фоновым содержанием металла $2 \cdot 10^{-5}$ г/л ($2 \cdot 10^{-8}$ г/г):

$$\tau = \frac{qpl}{ckI} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^4}{2 \cdot 10^{-8} \cdot 3,65 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2}} = \frac{4}{3,65} \cdot 10^6 \approx 10^6 \text{ лет.}$$

Продолжительность инфильтрационного водообмена в артезианских бассейнах обычно значительно больше, что позволяет полученную оценку времени накопления заданных концентраций металла считать вполне реальной для геологических условий.

При переотложении рудного вещества в пределах рудных залежей, когда содержания металла в водах достигают 10^{-2} г/л, сокращение протяженности геохимического барьера до 10 м приведет к повышению среднего содержания металла в залежи до 1% при сохранении численных значений остальных параметров за время

$$\tau \approx \frac{10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^3}{10^{-8} \cdot 3 \cdot 65 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2}} = \frac{2}{3,65} \cdot 10^4,$$

или около 10 тыс. лет.

Общее количество металла, которое может быть привнесено с инфильтрационными водами в пределы геохимических барьеров в водоносных комплексах, определяется величиной приходной статьи баланса пластовых вод. Приняв реальную фоновую концентрацию урана в инфильтрационных водах, поступающих в пластовые водоносные горизонты, $(1-2) \cdot 10^{-5}$ г/л или $(1-2) \times 10^{-8}$ г/л и приходную статью баланса водонапорного комплекса артезианского бассейна среднего масштаба $1-2$ м³/с или $(1-2) \times 10^3$ л/с, общее количество привносимого урана оценивается

величинами $(1-4) \cdot 10^{-4}$ кг/с, 0,8—3,4 кг/сут, или несколькими тоннами в год.

Длительность инфильтрационного водообмена в артезианских бассейнах с экзогенными эпигенетическими месторождениями измеряется миллионами и десятками миллионов лет. Следовательно, масштабы привноса урана инфильтрационными водами с огромным избытком обеспечивают потенциальное накопление запасов урана, сконцентрированных в месторождения. Другое дело, что для формирования его промышленных концентраций необходимо, чтобы отложение металла происходило в узкой зоне по потоку пластовых вод, т. е. требуется контрастный геохимический барьер.

Когда на процесс взаимодействия ураноносных вод с восстановителями в породах накладывается дополнительное влияние подвижных газообразных восстановителей, увеличивается контрастность изменения Eh. Естественно, что это должно приводить к формированию более богатых руд.

Возрастание градиента Eh по направлению движения ураноносных вод при встречном потоке газообразных восстановителей подтверждено экспериментами Э. Г. Васильевой (1972). Опыты проводились в герметичных камерах из органического стекла, заполнявшихся сероцветной или лимонитизированной терригенной проницаемой породой. Камеры были снабжены платиновыми электродами для измерения Eh. Природная вода, искусственно несколько обогащенная ураном, селеном и молибденом, подавалась сверху со скоростью 1 мл/ч, сероводород, водород или их смесь поступали снизу из аппаратов Киппа.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что при встречном движении ураноносного раствора и газообразных восстановителей происходит более полное осаждение урана из раствора, чем при ранее выполнявшихся экспериментах по его биогенному восстановлению за счет развития сульфат-редукции и водородного брожения (Рожкова и др., 1965). Объясняется это более высокими концентрациями восстановителей. При осаждении урана газообразным сероводородом остаточные концентрации в растворе составляли 10^{-6} — 10^{-7} г/л, в то время как при биогенном процессе 10^{-5} — 10^{-6} г/л.

При взаимодействии ураноносных вод с сероводородом в лимонитизированных породах раньше происходит редукция окисного железа (почернение породы), а затем восстановление урана.

При внедрении в породы газообразного водорода противотоком движению кислородных вод образуется более восстановительная среда по сравнению с сероводородной (Eh до —400——500 мВ против —170——20 мВ при рН 7—8). Однако показания платиновых электродов в водородной среде не всегда оставались стабильными, а при прекращении подачи водорода резко поднимались до положительных значений Eh. Видимо нестабильностью низких отрицательных значений Eh, а, по мнению Э. Г. Васильевой, также и локальностью каталитического процесса превращения

молекулярного водорода в атомарный лишь вблизи платиновых электродов объясняется меньшее количество осажденного урана по сравнению с тем, что осаждается сероводородом. Но во всех случаях устанавливалась обратная зависимость содержания урана в сливе от подачи водорода. С прекращением подачи водорода содержания урана в сливах увеличивались, а при возобновлении — уменьшались.

Селен при фильтрации раствора через породу (и сероцветную, и лимонитизированную) осаждался даже без подачи сероводорода или водорода, а тем более при взаимодействии с этими газами. Молибден же, наоборот, проходил сквозь встречный поток газообразных восстановителей. Более того, в условиях проведенных экспериментов наблюдался дополнительный вынос молибдена из породы, причем в сероводородной среде больший, чем в водородной. Любопытно, что и железо в сероводородной среде выносилось, особенно в первых сливах, когда его концентрация в растворе достигала 30 мг/л. Раствор, содержащий железо и молибден, имел почти черный (на просвет темно-красный) цвет, который затем сменялся светло-бурым и желтоватым. К сожалению, вопрос о формах миграции железа и молибдена этими авторами не изучался, и вынос железа и молибдена они предположительно объясняют образованием гидросульфидных или полисульфидных комплексов.

Оптимальные условия для формирования уранового оруденения при участии встречного потока газообразных восстановителей создаются при сбалансированном поступлении окислителей и восстановителей в зону реакции. При длительном природном процессе такая строгая сбалансированность маловероятна. В реальных условиях происходит несущественное перемещение в пространстве окислительно-восстановительной границы для рассматриваемых элементов, участвующих в окислительно-восстановительных взаимодействиях, например не выходящее за пределы полосы рудоотложения в водоносном горизонте, т. е. на расстояния, не превышающие первых сотен метров. Перемещения окислительно-восстановительной границы для урана в пределах рудоносной полосы должны приводить к перераспределению урана и сопутствующих элементов, а процесс рудоотложения может сопровождаться как окислением, так и восстановлением пород.

Окисление или восстановление породы в процессе образования рудной минерализации, положенное Е. А. Головиным (Шмариович, 1973) в основу выделения двух классов руд с принципиально разными способами образования, при учете вышеизложенного логичнее рассматривать как разновидности одного генетического типа руд, имеющие отличия лишь в балансе поступления окислителей и восстановителей в сферу окислительно-восстановительного взаимодействия.

Усиление поступления газообразных восстановителей, наиболее вероятное в связи с тектонической активизацией и разрядкой

тектонических напряжений, приводит последовательно к сжатию участка восстановительного геохимического барьера и соответственно рудных залежей, а затем к перемещению места отложения рудной минерализации навстречу потоку металлоносных вод. В результате происходит формирование более контрастных руд, которое затем при перемещении места отложения урана в ранее окисленные породы приводит к восстановлению последних с консервацией сформированных руд. При большой скорости продвижения окислительно-восстановительной границы навстречу потоку ураноносных вод значительные концентрации урана в породах не успевают образоваться и рудообразование поэтому прекращается.

Проявления осложнений процесса пластового окисления рудовмещающих отложений прямо пропорциональны интенсивности тектонической активизации территории за время рудоотложения. На месторождениях, где амплитуды перемещений по разломам в пределах осадочного чехла измеряются сотнями метров, обычно наблюдается четко выраженная неравномерность и даже прерывистость пластового окисления, вплоть до пострудного эпигенетического восстановления ранее лимонитизированных пород с отрывом рудных тел от зон пластовой лимонитизации на многие сотни метров. На тех месторождениях, где амплитуды перемещений по разломам аналогичной протяженности обычно измеряются десятками метров или несколькими метрами, а также на площадях, не осложненных дизъюнктивами, неравномерность процесса пластового окисления проявляется значительно слабее и не всегда устанавливается даже при специальном анализе. Установленные на месторождениях явления усложнения однонаправленного хода развития длительного рудообразующего процесса согласуются с общим непрерывно-прерывистым характером геологических процессов, отражающимся во всех его продуктах в виде слоистости, стадийности и т. п.

Распределение восстановителей урана, исходное вещество которых сингенетично осадочным образованиям (органическое вещество угольного ряда и сопутствующие ему газы) контролируется фаціальными особенностями отложений и в этом проявляется косвенный фаціальный контроль эпигенетического оруденения. Распределение в водоносных горизонтах эпигенетических восстановителей урана, которыми в большинстве случаев являются битуминозные образования и газообразные восстановители урана, подчинено пликативной и дизъюнктивной тектонике. Структурный контроль распределения эпигенетических восстановителей урана в сочетании с развитием зон пластового окисления выступает вторым поисково-оценочным критерием возможной ураноносности водопроницаемых отложений осадочного чехла, который может быть использован для локализации поисковых работ на выклинивании зон пластового окисления.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖЕЛЕЗА, БИТУМОВ, УГЛЕЙ, УРАНА, МОЛИБДЕНА, СЕЛЕНА И СЕРЫ В ПЛАСТОВЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ

В окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в земной коре, участвуют 34 химических элемента (Щербина, 1949). Почти для всех из них достоверно установлено участие в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в зоне гипергенеза. Понятно поэтому то внимание, которое в геохимии уделяется характеристике окислительно-восстановительной обстановки.

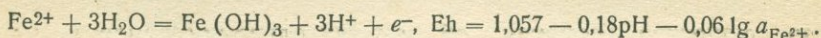
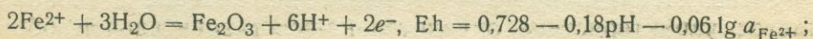
Из существа понятия об окислительно-восстановительных реакциях вытекает представление об относительности и условности общих окислительно-восстановительных границ в природе. Наиболее принята в геохимии окислительно-восстановительная граница, проводимая по равновесию окисного и закисного железа (Пустовалов, 1933; Щербина, 1949). Но поскольку обстановка устойчивого существования закисного железа для целого ряда химических элементов является окислительной, окислительно-восстановительную границу проводят также по признакам прекращения окисления органических соединений. В. А. Успенский (1970) обращает внимание на качественное различие процессов преобразования органического вещества в зоне гипергенеза и в нижерасположенной зоне катагенеза. В зоне катагенеза окислительно-восстановительные изменения органических веществ уже не играют существенной роли. Основным направлением их изменения здесь является метаморфизм, заключающийся в медленной перестройке структуры в сторону образования крупных конденсированно-ароматических систем, зародышей графитового ядра. Эти процессы медленной перестройки сопровождаются потерей некоторых кислородных групп (карбокисильных, гидрокисильных), отщеплением N- и S-содержащих элементов структуры, а также боковых углеводородных цепей. Таким образом, прекращение окисления органических соединений служит также критерием нижней границы зоны гипергенеза.

Используя эти наиболее общепринятые индикаторы окислительно-восстановительных условий — соединения закисного и окисного железа и органические вещества — определим величины E_h — pH , соответствующие их окислительно-восстановительным равновесиям в пластовых водоносных горизонтах, и положение

по отношению к ним условий осаждения из пластовых вод окислов урана и его обычных спутников в экзогенных эпигенетических месторождениях (сульфида молибдена и самородного селена).

1. СООТНОШЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖЕЛЕЗА, ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И УРАНА В ПЛАСТОВЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ

Диаграммы полей устойчивости основных форм нахождения железа в системе Fe—O—H₂O построены Р. Гаррелсом (1962), а также Дж. Хемом и В. Кроппером (Нет, Cropper, 1959). Р. Гаррелс считал устойчивым продуктом окисления Fe₂O₃, а Дж. Хем и В. Кроппер строили диаграмму, полагая, что при окислении и гидролизе образуется Fe(OH)₃. В близнеутральной среде, характерной для пластовых вод, равновесие растворенного железа с соответствующими твердыми фазами определяется уравнениями



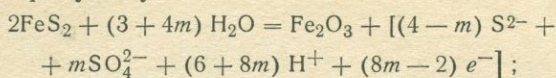
О. Н. Лаптевой (1958) на основе потенциометрического титрования величина E° для последнего уравнения определена равной +0,908.

Помимо связывания железа в виде гидроокислов и окислов, растворимость его в водах может ограничиваться возможностью образования других труднорастворимых аутигенных минералов. Из них в осадочных породах наиболее распространены карбонаты, дисульфиды и силикаты. Р. Гаррелсом (1962) обосновано, что в системе Fe—O—H₂O—CO₂—S—SiO₂ сидерит может быть устойчив только в условиях высокой активности карбоната и чрезвычайно низкой активности сульфидной серы. Силикаты могут образовываться в бесульфидной среде при малой активности карбоната и избытке растворенного кремнезема. При наличии сероводорода активность растворенного железа в равновесии с гематитом—Fe₂O₃, лимонитом—Fe(OH)₃, пиритом—FeS₂, пирроотином—FeS, по его данным, всегда меньше, чем в равновесии с сидеритом—FeCO₃ и метасиликатом—FeSiO₃. Относительно возможности образования других железосодержащих силикатов уместно отметить, что в условиях эпигенетического восстановления красноцветных моллас под влиянием существенно сероводородных растворов биотит замещается равновесной ассоциацией пирит+хлорит+лейкоксен (Зеленова и др., 1969). Во всяком случае, если в воде присутствует сероводород, то содержание железа в растворе в первую очередь ограничивается растворимостью его сульфидов и дисульфидов.

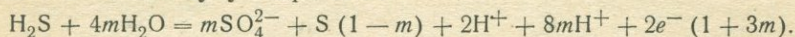
Система сульфид—сульфат не полностью обратима. Поэтому реакции окисления пирита и сероводорода выражают в виде

комбинированных уравнений с переменным количеством крайних степеней окисления серы

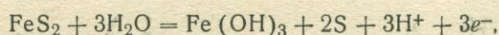
по А. А. Маракушеву:



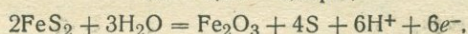
по М. Ф. Стащуку и др., 1964:



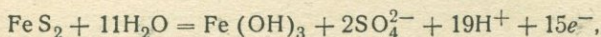
Экспериментами по смешению кислородных и сероводородных вод Б. А. Скопинцев с сотрудниками (1961) установили, что в зависимости от начального отношения содержаний $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ расход кислорода на единицу H_2S колеблется в интервале от 0,7 до 1,6. При окислении H_2S до серы этот коэффициент составляет 0,5, а при окислении до сульфата равен 2. С учетом этих данных в определенном виде окисление пирита можно выразить крайними условиями, при которых в продуктах реакций железо фиксируется в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3 , а сера окисляется до элементарной или до сульфата:



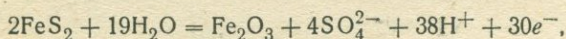
$$\text{Eh} = 0,58 - 0,06\text{pH};$$



$$\text{Eh} = 0,47 - 0,06\text{pH};$$



$$\text{Eh} = 0,40 - 0,075\text{pH} + 0,08 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}};$$



$$\text{Eh} = 0,38 - 0,075\text{pH} + 0,08 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

На диаграммах (рис. 39 и 40) приведены результаты гидро-геохимического опробования пластовых вод районов экзогенных урановых месторождений и сопоставление этих результатов с равновесиями Fe^{2+} и FeS_2 с Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для оценки материала с точки зрения состояний химического равновесия на диаграммах не показаны результаты опробования участков с весьма интенсивным водообменом, а также необсаженных скважин со смешанными водами, где трудно ожидать установившееся равновесие. Для выяснения состояния равновесия растворенного железа с соответствующими твердыми фазами на рис. 39 показаны также результаты опробования непрокачанных скважин, в которых содержание железа может быть обусловлено взаимодействием воды со стальными обсадными трубами.

Поскольку в цементе лимонитизированных пород водоносных горизонтов железо находится в виде сложных агрегатов гётит-гидрогётитового и реже гематит-гидрогематитового состава, на

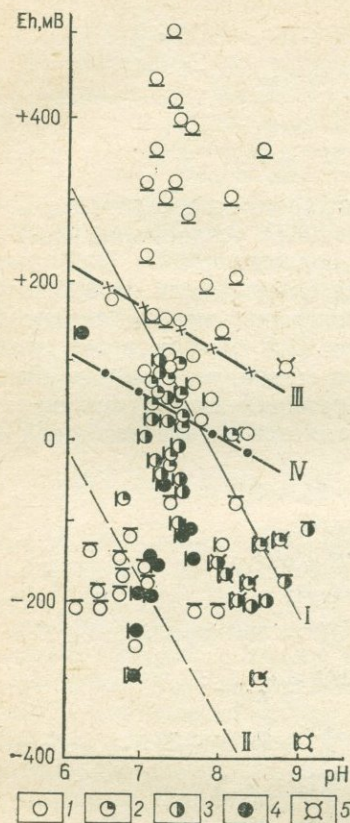


Рис. 39. Зависимость содержания железа в пластовых водах от величин Eh, pH и наличия характерных газов.

Содержание железа в воде (в мг/л): 1 — <0,1, 2 — 0,1—1, 3 — 1—10, 4 — >10. Характерные газы, растворенные в воде, обозначены черточками у условных знаков 1—4: снизу — кислород, сверху — сероводород, слева — нет кислорода и сероводорода, без черточки — газовый состав не изучался. 5 — непрокачанные скважины. Линии равновесия полуреакций: I — $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^-$, для $\text{Fe}^{2+} = 0,1$ мг/л; II — $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^-$, для $\text{Fe}^{2+} = 0,1$ мг/л; III — $\text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{S} + 3\text{H}^+ + 3e^-$; IV — $2\text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{S} + 6\text{H}^+ + 6e^-$

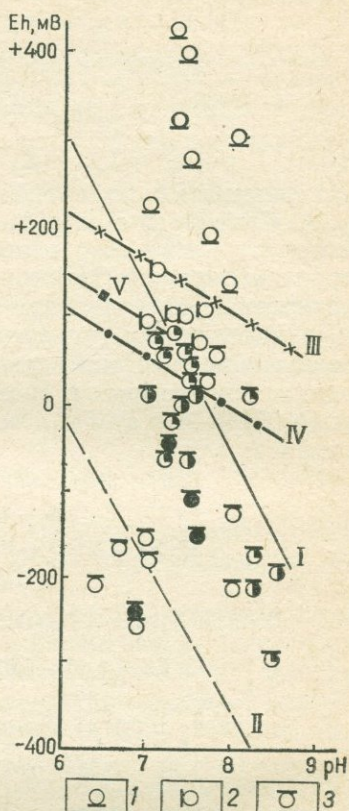


Рис. 40. Зависимость содержания железа в пластовых водах от величин Eh, pH и валентного состояния железа в водоносных породах.

Содержание железа в воде — то же, что на рис. 39. Водоносные породы: 1 — полностью лимонитизированные; 2 — не полностью лимонитизированные (переслаивание лимонитизированных и сероцветных прослоев или пятнистая и точечная лимонитизация); 3 — сероцветные породы. I—IV — то же, что на рис. 39; V — экспериментальная линия равновесия пиритов с водным раствором в герметично упакованных образцах

диаграммах нанесены линии равновесия дисульфида и закисного железа с Fe_2O_3 и с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Границы теоретических равновесий железистых вод проведены для содержания железа 0,1 мг/л, отвечающего чувствительности применявшегося колориметрического метода его определения. Согласно исследованиям П. А. Крюкова (1948), В. М. Левченко (1950), Р. Бернера (Berner, 1963), С. С. Заводнова (1965) и др., Eh сероводородных вод определяет система $\text{S}^{2-} = \text{S}^0 + 2e^-$. Поэтому для упрощения на диаграммах показаны только линии равновесия FeS_2 с Fe_2O_3 и с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без образования сульфата.

Из приведенных диаграмм (см. рис. 39, 40) следует, что распределение содержаний железа в пластовых водах в зависимости от изменения Eh и pH более сложное, чем выше рассмотренное распределение содержаний урана. Вместе с тем на рис. 39 видно отчетливое влияние растворенных свободного кислорода и сероводорода, ограничивающих миграцию железа в пластовых водах. Кислородные воды не содержат растворенного железа ни в одном случае. Сероводородные воды тоже, как правило, безжелезистые.

Исключения составляют редкие пробы щелочных вод. Причиной наличия железа в таких водах может быть как смешение вод разного состава и неустановившееся химическое равновесие в самоизливающейся воде, так и присутствие железа в виде прочных комплексных ионов, наиболее вероятно с органическими аддендами. Способность железа и других катионов к образованию очень прочных комплексных ионов с некоторыми органическими веществами хорошо известна и используется в химии в качестве чувствительных и специфических реакций на отдельные ионы и для растворения некоторых осадков. Отсутствие железа в кислородных водах объясняется с этих позиций полной минерализацией органического вещества данным окислителем или превращением органических ионов и соединений в формы, не образующие с железом прочных комплексов. Не исключен также вынос железа с водой в виде коллоидно-дисперсного гидросульфида. Как правило, железосодержащие воды характеризуются отсутствием кислорода и сероводорода. Максимальные содержания железа обнаруживаются в водах с пониженными значениями pH, где оно может находиться в закисной катионной форме.

Изложенные закономерности поведения железа относятся к пластовым водам осадочных пород. Для грунтовых вод и рудничных вод интенсивного водообмена строгого соответствия теоретически ожидаемым химическим равновесиям не наблюдается и выявляются лишь тенденции к таким закономерностям (рис. 41). Кислородные и сероводородные грунтовые и рудничные воды обычно также лишены железа, а воды, не содержащие этих газов, железистые. Однако известны случаи обнаружения закисного железа и в кислородных водах. Не строго контролируется распределение железа в таких водах и уравнениями равновесия раство-

ренного закисного железа и дисульфида с окислом и гидроокислом. Для железа, так же как и для урана в грунтовых водах (см. рис. 20), особенно в смешанных водах характерно неустановившееся химическое равновесие.

И. Бернс и В. Бек (Barnes, Back, 1964) установили, что в красноцветных отложениях Южного Мериланда (США) значения Eh подземных вод находятся в пределах величин Eh, соответствующих равновесию закисного железа в растворе с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe_2O_3 . При этом в водах с высокими значениями Eh ими наблюдалось приближение к равновесию с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в водах с пониженными Eh — к равновесию с Fe_2O_3 .

В пластовых водоносных горизонтах с сероцветными и лимонитизированными породами (см. рис. 40) возможность осаждения Fe_2O_3 не ограничивает миграцию железа в водах даже при пониженных величинах Eh. В поле устойчивости Fe_2O_3 встречаются воды с концентрациями до десятков миллиграммов в литре воды. Нахождение железа в водах ограничено возможностью осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что согласуется с преоб-

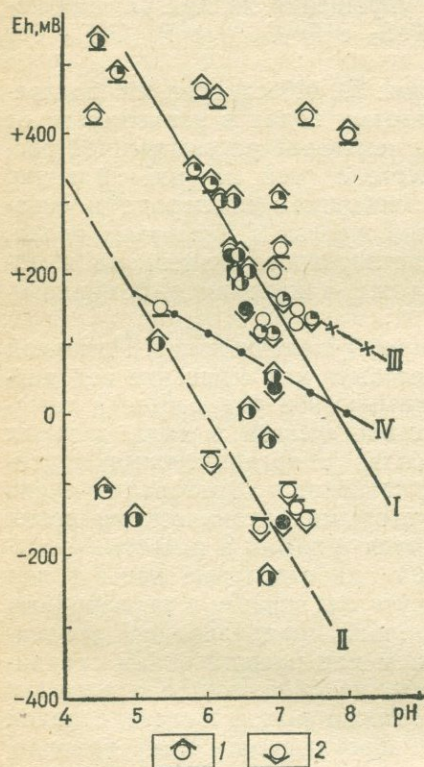
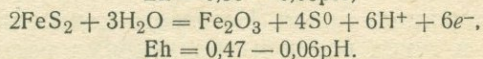
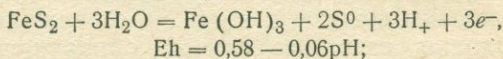


Рис. 41. Зависимость содержаний железа в грунтовых и рудничных водах зоны интенсивного водообмена от величин Eh, pH и наличия характерных газов.

1 — рудничные воды; 2 — грунтовые воды. Остальные обозначения см. на рис. 39—40

ладанием гидроокислов железа в цементе лимонитизированных пород. В этом отношении наши данные отличаются от результатов И. Барнса и В. Бека (Barnes, Back, 1964) и ближе к заключению Дж. Хема и В. Кроппера (Hem, Storrer, 1959).

Наиболее четко граница безжелезистых вод и вод, в которых встречается растворенное железо, контролируется интервалом равновесий дисульфида железа с его окислом и гидроокислом. Она проходит в интервале равновесия следующих полуреакций:



Интервал этих же равновесий разграничивает воды из лимонитизированных и сероцветных пород Eh всегда выше линии равновесия FeS_2 с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а на выклинивании лимонитизации (в породах пятнисто и точно лимонитизированных и в переслаивании лимонитизированных и сероцветных прослоев) всегда выше линии равновесия с Fe_2O_3 и не опускается ниже линии равновесия, полученной по измерениям Eh и pH в герметично упакованных водонасыщенных пластах пиритов (см. рис. 26).

В образцах терригенных пород, не обогащенных органическим веществом, граница между сероцветными и лимонитизированными породами также проходит примерно по линии равновесия FeS_2 с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (см. рис. 28), причем эта линия разграничивает породы полностью лимонитизированные и сероцветные. Образцы, в которых содержатся и гидроокислы, и дисульфиды, не обнаруживают определенной зависимости от положения границ равновесий, что, естественно, объясняется их неравновесным состоянием. Уместно повторить, что образцы с развивающейся лимонитизацией отличаются от образцов недовосстановленных пород с реликтами гидроокислов железа более высокими потенциалами, не опускающимися ниже экспериментальной линии равновесия пиритов с водным раствором. Образцы недовосстановленных пород имеют стационарные величины Eh, не поднимающиеся выше равновесия пирита с гематитом.

Ввиду широкой распространенности сингенетичных или эпигенетичных дисульфидов железа в сероцветных осадочных породах вышеприведенный интервал равновесия FeS_2 с Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является наиболее обычным интервалом окислительно-восстановительной границы для железа в пластовых водоносных горизонтах, который описывается уравнением $\text{Eh} = (0,47-0,58) - 0,06 \text{ pH}$. В большинстве случаев эта граница приближена к верхнему пределу приведенного интервала. В редких случаях бессульфидных сред окислительно-восстановительная граница для железа согласуется с полуреакцией равновесия закисного железа с гидроокислом. Для концентрации $\text{Fe}^{2+} = 0,1 \text{ мг/л}$, отвечающей чувствительности применявшегося колориметрического метода, окислительно-восстановительная граница описывается уравнением $\text{Eh} \approx 1,39 - 0,18 \text{ pH}$.

Битумы, как показано в гл. V, обуславливают величины Eh—pH, которые описываются уравнением $\text{Eh} = (1,02-1,18) - 0,18 \text{ pH}$; а угли — уравнением $\text{Eh} = (0,54-0,84) - 0,12 \text{ pH}$.

Наблюдая определенное соответствие в уравнениях окисления сульфидной серы, закисного железа и органических веществ, выражающееся в аналогичных, кратных 60 мВ, изменениях Eh при изменении pH на единицу, мы можем говорить лишь об общности соотношений протонов и электронов в окислительно-восстановительных взаимодействиях. Качественное различие вещественного состава рассматриваемых групп соединений выражается в разных величинах стандартных потенциалов. Сравнение интервалов Eh

окислительно-восстановительных уравнений для систем железа и органических веществ даст возможность количественной оценки степени различия их восстановительной способности в зоне гипергенеза.

Из сравнения содержаний урана в пластовых водах из лимонитизированных и сероцветных пород, а также из анализа отношения содержаний урана в водах к окислительно-восстановительной границе для железа (рис. 42) следует однозначный вывод, что изменение валентного состояния железа в пластовых водоносных горизонтах не оказывает определяющего влияния на содержание урана в пластовых водах. Полоса осаждения урана из пластовых вод на рис. 42 расположена значительно ниже равновесий дисульфида с окислом и гидроокислом железа. Условия для восстановления урана в пластовых водах находятся в поле устойчивого существования соединений закисного железа, что в общем согласуется с обычным положением урановых рудных тел за выклиниванием зон пластовой лимонитизации.

Из данных, приведенных на рис. 42, следует, что полоса осаждения урана из пластовых вод пересекает только границу термодинамического равновесия растворенного железа с гематитом. Поэтому только в тех редких случаях (вероятно, крайне медленных процессов), когда устойчивым продуктом окисления закисного железа является безводный окисел, возможно совпадение окислительно-восстановительных границ для железа и урана, и даже ассоциация новообразованных окислов урана с гематитом. Такая

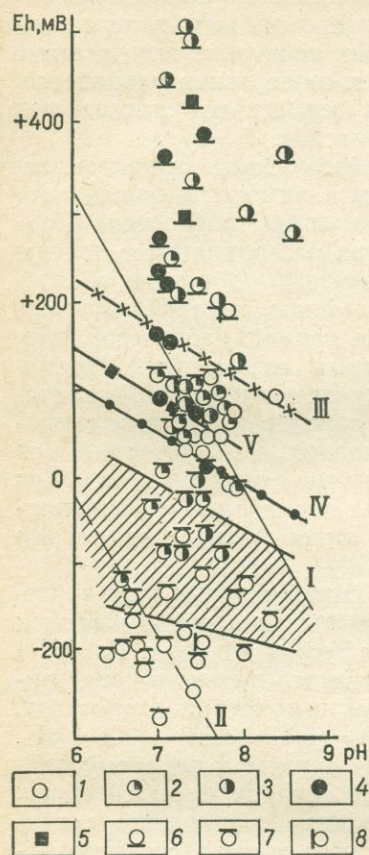


Рис. 42. Зависимость содержаний урана в пластовых водах от величин Eh, pH и валентного состояния железа в водоносных породах.

Содержания урана в воде (в г/л): 1 — $<1 \cdot 10^{-6}$, 2 — 10^{-6} , 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-4} , 5 — $>1 \cdot 10^{-3}$. Водоносные породы: 6 — лимонитизированные, 7 — сероцветные, 8 — переслаивание лимонитизированных и сероцветных прослоев. I—V — то же, что на рис. 39, 40. Заштриховано — равновесие пластовых вод с окислами урана ряда $UO_2-UO_{2,25}$

ассоциация возможна в бессероводородной среде или при малой активности сульфидной серы в растворе. Эти условия геологически наиболее вероятны в красноцветных породах над разломами фун-

дамента, по которым часто поступает такой сильный восстановитель, как водород.

Известно также, что устойчивость гематита по сравнению с гидроокислом возрастает с повышением температуры. По-видимому; поэтому в гидротермальных месторождениях более обычна ассоциация окислов урана с гематитом (Барсуков и др., 1963).

Таким образом, ассоциация смолково-черниевой минерализации с гидроокислами железа может быть интерпретирована только как неравновесная с реликтовым оруденением или с реликтами гидроокислов железа.

В то же время из рассмотренных групп органических веществ почти все виды твердых битумов и многие разности углей в осадочных породах обеспечивают понижение окислительно-восстановительного потенциала водного раствора вполне достаточное для восстановления и осаждения урана из пластовых вод.

2. УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И САМОРОДНОГО СЕЛЕНА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ

Содержание молибдена в пластовых водах, по данным многочисленных определений разных исследователей, колеблется в пределах от величин меньше 10^{-6} до $n \cdot 10^{-4}$ г/л.

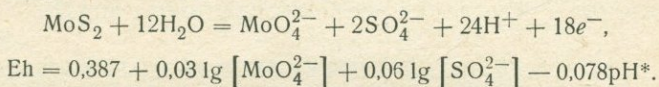
Основной формой миграции молибдена, наиболее вероятной в близнейтральных пластовых водах, является молибдат-ион — MoO_4^{2-} (Резников, Нечаева, 1962). Восстановление молибдат-иона и осаждение молибдена в виде сульфида возможно, естественно, при наличии сероводорода. Однако только наличия в растворе сероводорода может быть недостаточно. Из химии молибдена известно, что при пропускании сероводорода через растворы молибдатов образуются хорошо растворимые тиомолибдаты, которые разрушаются только в кислой среде с образованием MoS_3 . При прокаливании осадка MoS_3 в отсутствие кислорода образуется MoS_2 .

Этот лабораторный способ получения сульфида молибдена к гипергенным природным условиям, естественно, неприложим. В зоне гипергенеза катализатором, содействующим осаждению молибдена из пластовых вод, может служить деятельность анаэробной микрофлоры. Опытами Л. Е. Крамаренко (1962) установлено, что под влиянием продуктов жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов в течение 15—35 дней инкубации молибден полностью осаждался из растворов с содержаниями этого элемента от 0,5 до 49,5 мг/л. В серии опытов по сопоставлению биогенного и химического осаждения молибдена сероводородом этим автором установлено, что в то время как в средах для сульфатредуцирующих бактерий с содержаниями сероводорода 70—250 мг/л было осаждено в среднем 94% растворенного молибдена, в химически приготовленных растворах с содержаниями сероводо-

рода 300—1000 мг/л удалось осадить в среднем 43% молибдена. Причину различия автор видит в более высокой химической активности биогенного сероводорода в момент его образования.

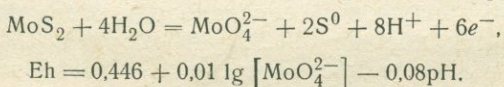
Формирование восстановительных геохимических барьеров непосредственно за выклиниванием зон пластовой лимонитизации происходит при активном участии микрофлоры, в основном микроорганизмов, образующих водород и сероводород (Лисицин и Кузнецова, 1967). По-видимому, генерируемый здесь сероводород, возможно при участии водорода, и является главной причиной осаждения MoS_2 при необходимом для этого понижении редокс-потенциала.

Равновесие сульфида молибдена с продуктами его полного окисления может быть выражено следующей схемой полуреакции и соответствующим ей уравнением:



В это уравнение входит сульфид-сульфатное равновесие, которое, как известно, необратимо при нормальных температуре и давлении. Поэтому применительно к гипергенным условиям оно имеет только термодинамический смысл, и его нельзя использовать для определения величин Eh пластовых вод, при которых должно происходить осаждение сульфида молибдена.

В сероводородных водах (Berger, 1963; Заводнов, 1965) измеренный редокс-потенциал определяется системой $\text{S}^2 = \text{S}^0 + 2e^-$. В сероводородной среде образования сульфида молибдена обратимая редокс-система, по-видимому, также определяется сульфидным равновесием. В этом случае равновесие MoS_2 с MoO_4^{2-} приобретает вид:



Приняв интервал содержаний молибдена в пластовых водах от $9,6 \cdot 10^{-7}$ до $9,6 \cdot 10^{-4}$ г/л (10^{-8} — 10^{-5}), имеем:

$$Eh_{\text{max}} = 0,40 - 0,08\text{pH},$$

$$Eh_{\text{min}} = 0,37 - 0,08\text{pH}.$$

При сопоставлении этого теоретически ожидаемого интервала Eh осаждения MoS_2 в сероводородном геохимическом барьере с результатами измерений Eh пластовых вод, в которых определены содержания молибдена, обнаруживается картина более сложная, чем у урана (рис. 43). Для молибдена не устанавливается определяющего влияния Eh и (или) pH на его миграцию. Наличие

* Здесь и дальше в этом разделе для определения величин E° в уравнениях связи редокс-потенциала с активностями реагентов использованы значения изобарно-изометрических потенциалов ионов и соединений, приведенные в книге Р. М. Гаррелса (1962).

или отсутствие сероводорода также не сказывается определяющим образом на содержании молибдена, по крайней мере при концентрациях до $n \cdot 10^{-5}$ г/л. Вероятно, для осаждения молибдена из пластовых вод в зоне восстановительного геохимического барьера требуются дополнительные условия помимо наличия сероводорода и даже сульфатредуцирующих бактерий, которые были выявлены

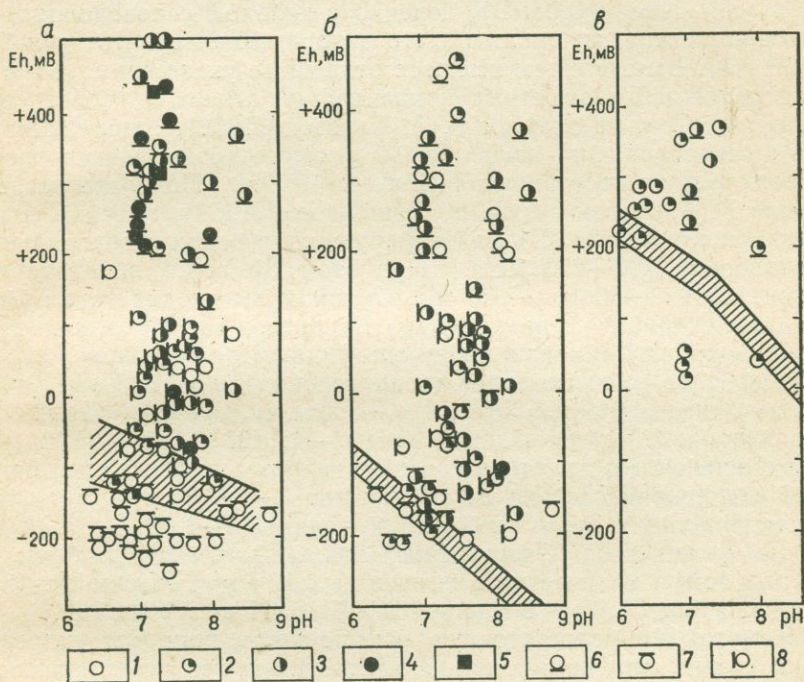


Рис. 43. Зависимость содержаний урана (а), молибдена (б) и селена (в) в пластовых водах от величин Eh, pH и наличия характерных газов. Диаграмма для селена построена с использованием данных В. Д. Сидельниковой (1966), Г. А. Голевой и В. В. Лушниковой (1967).

Содержания U, Mo и Se в водах (в г/л): 1 — $<1 \cdot 10^{-6}$, 2 — 10^{-6} , 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-4} , 5 — $>1 \cdot 10^{-3}$. Характерные газы, растворенные в воде: 6 — кислород; 7 — сероводород; 8 — нет кислорода и сероводорода. Заштрихованы: расчетные полосы осаждения соответственно UO_2 , MoS_2 и Se в восстановительных геохимических барьерах

в ряде проб сероводородных вод, содержащих молибден в концентрациях 10^{-6} — 10^{-5} г/л.

Все это в общем согласуется с неповсеместным накоплением молибдена в восстановительных геохимических барьерах для урана. В тех специфических условиях, когда происходит накопление сульфида молибдена, его осаждение согласно вышеприведенному уравнению следует ожидать в интервале Eh от -135 до -155 мВ при pH 6,5 и от -285 до -315 мВ при pH 8,5.

Ограниченность фактического материала, к сожалению, не позволяет проанализировать влияние изменения гидрогеохимической

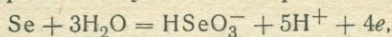
среды на содержание селена в пластовых водах, как это было сделано для урана и молибдена, хотя первые ориентировочные результаты уже получены. По данным В. Д. Сидельниковой (1966), в кислородных водах, в том числе и в пластовых, содержания селена измеряются 10^{-6} г/л, достигая в отдельных случаях 10^{-5} г/л (Eh от +240 до +400 мВ при pH 7,6—8,0). В бескислородных водах (Eh ниже +150 мВ), нередко с запахом сероводорода, содержания селена, по данным этого автора, меньше $1 \cdot 10^{-6}$ г/л ($4-7 \cdot 10^{-7}$ г/л). Вместе с тем имеются отдельные указания на возможность нахождения заметных концентраций селена в сероводородных водах. Так, по данным Г. А. Голевой (1962), содержания селена в сероводородных водах Роздольского серного месторождения в Предкарпатье составляют $1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ г/л. По более поздним данным Г. А. Голевой и В. В. Лушникова (1967), высокие содержания селена (до $2 \cdot 10^{-4}$ г/л) обнаружены в водах с содержанием сероводорода 100—250 мг/л. При этом Eh вод, определенный в пределах от —50 до —100 мВ, слишком высок для таких больших концентраций сероводорода. Вероятно, опробовались воды источников с неустановившимся сульфидным равновесием.

Еще более высокие содержания селена (до $3 \cdot 10^{-4}$ г/л) обнаружены этими исследователями в кислых сульфатных водах медноколчеданных месторождений (pH 2—4; Eh +500—+700 мВ). В слабощелочных грунтовых водах гидротермальных месторождений содержание селена не превышает $3-5 \cdot 10^{-5}$ г/л при фоновых содержаниях этого элемента в водах $0,5-1 \cdot 10^{-6}$ г/л. В некоторых углекислых и термальных минеральных водах селен обнаружен ими в количествах, измеряемых 10^{-6} г/л, обычно не более $2 \cdot 10^{-6}$ г/л при Eh от +30 до +280 мВ и pH от 6,2 до 7,9.

Несмотря на недостаточную освещенность вопросов гидрогеохимии селена, можно все же полагать, что в тех восстановительных геохимических барьерах, где вместе с окислами урана накапливается самородный селен, условия образования последнего ограничивают миграцию этого элемента в водном растворе.

Согласно диаграмме К. Колемана и М. Делево (Coleman, Delevaux, 1957), понижение Eh водного раствора приводит к переводу селенат-иона — SeO_4^{2-} в селенит — SeO_3^{2-} и гидроселенит — HSeO_3^- , которые при дальнейшем понижении Eh восстанавливаются до самородного селена.

Осаждение самородного селена при восстановлении гидроселенит-иона в гипергенных условиях происходит по полуреакции



для которой связь редокс-потенциала с активностями реагентов выражается уравнением

$$\text{Eh} = 0,778 + 0,15 \lg [\text{HSeO}_3^-] - 0,075 \text{pH}.$$

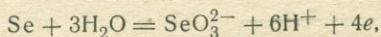
Приняв верхний предел содержаний селена в пластовых водах $8 \cdot 10^{-4}$ г/л и минимальную остаточную концентрацию селена за

восстановительным барьером $8 \cdot 10^{-7}$ г/л (интервал содержаний 10^{-5} — 10^{-8} М), получим интервал Eh осаждения самородного селена:

$$Eh_{\max} = 0,70 - 0,075\text{pH},$$

$$Eh_{\min} = 0,65 - 0,075\text{pH}.$$

В щелочной среде (при $\text{pH} > 7,6$) продуктом окисления селена для этих условий является SeO_3^{2-}



$$Eh = 0,875 - 0,015 \lg [\text{SeO}_3^{2-}] - 0,09\text{pH}.$$

В принятом интервале содержаний селена в водах (10^{-5} — 10^{-8} М) он должен осаждаться при

$$Eh_{\max} = 0,80 - 0,09\text{pH},$$

$$Eh_{\min} = 0,76 - 0,09\text{pH}.$$

Для осаждения селена из раствора при его восстановлении, как и для молибдена, имеет значение природа восстановителей. Вышеуказанные сведения о наличии селена в сероводородных водах свидетельствуют о возможности его миграции в селенидной форме. Вместе с тем известно также, что селен концентрируется в сульфидах и дисульфидах и способен образовывать малорастворимые селениды, из которых в экзогенных месторождениях установлен ферроселит — FeSe_2 (Бурьянова, 1961 и др.). Следовательно, миграции селена в сероводородных водах может препятствовать избыток катионов, в первую очередь железа. При недостатке катионов-фиксаторов селена, а также при отсутствии сероводорода миграцию селена могут ограничивать понижения Eh пластовых вод, достаточные для осаждения селена в самородном виде.

В отдельных случаях низкие, но аналитически определяемые количества селена обнаружены в подземных водах и при величинах Eh ниже тех, при которых он должен осаждаться в самородном виде (см. рис. 43). Эти случаи указывают, вероятно, на усложнение форм миграции селена и возможность нахождения его в виде прочных комплексных ионов и недиссоциированных соединений, возможно, органических.

В координатах Eh—pH условия осаждения из пластовых вод окислов урана, самородного селена и сульфида молибдена и положение окислительно-восстановительной границ для железа и органических веществ показаны на рис. 44. Из анализа этого графика можно сделать следующие выводы.

1. При понижении Eh пластовых вод по направлению их фильтрации в первую очередь осаждается самородный селен. Полоса осаждения селена находится несколько выше окислительно-восстановительной границы для железа и потому осаждение этого элемента возможно в породах с окисным железом, особенно в среде

с повышенной кислотностью. В щелочной среде и при малых концентрациях в растворе селен может осаждаться непосредственно на окислительно-восстановительной границе и даже в сероцветных породах в ассоциации с неокисленным дисульфидом железа.

2. Равновесие растворенных в подземных водах урана и молибдена с осадками соответственно окислов и сульфида находятся в поле устойчивости соединений закислого железа. Окисляющиеся дисульфиды железа поэтому не могут быть восстановителями урана и молибдена. Условия для осаждения окислов урана могут обеспечить почти все виды битуминозных веществ и некоторые

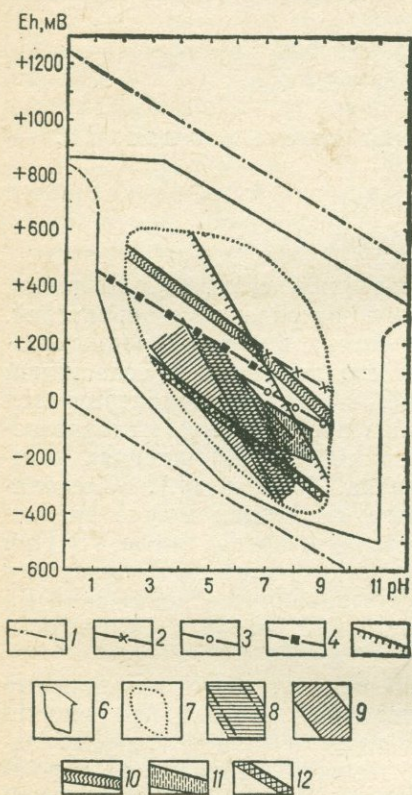


Рис. 44. Интервалы Eh—pH равновесия подземных вод с битумами, углями, дисульфидами железа, самородным селеном, окислами урана и сульфидом молибдена в поле природных сред зоны гипергенеза.

1 — пределы термодинамической устойчивости воды в зоне гипергенеза. Пределы окислительно-восстановительной границы для железа в пластовых водоносных горизонтах: 2 — верхний, 3 — нижний; 4 — экспериментальная линия равновесия пиритов с водным раствором в условиях полного расхода растворенного свободного кислорода; 5 — окислительно-восстановительная граница для железа в бессероводородной среде; 6 — поле природных сред, по Л. Баас Беккинг и др. (1963); 7 — поле изученных подземных вод; 8 — величины Eh—pH, обуславливаемые битумами (толстые штрихпунктирные линии) и водами битуминозных пород (тонкие штрихпунктирные линии); 9 — интервал Eh—pH, создаваемый неминерализованными углями; 10 — равновесие самородного селена с селенит- и гидроселенит-ионами подземных вод; 11 — равновесие окислов урана ряда $UO_2-UO_{2,25}$ с ураном, растворенным в подземных водах; 12 — равновесие сульфида молибдена с молибдат-ионом подземных вод

разновидности углей. Полоса осаждения молибдена из пластовых вод расположена ниже полосы осаждения урана. Следовательно, для осаждения сульфида молибдена требуется более сильный восстановитель, чем для урана. Однако наклон полосы осаждения сульфида молибдена в координатах Eh—pH круче наклона полосы осаждения окислов урана. Поэтому в средах с повышенной кислотностью различия в требуемых понижениях Eh уменьшаются и можно ожидать их совместное осаждение. Вероятно, именно в этом и заключается причина частой ассоциации экзогенных эпигенетических концентраций урана и молибдена в окисляющихся углях и угленосных породах, обеспечивающих пониженные вели-

чины рН равновесных растворов. Этим же, по-видимому, объясняется приуроченность молибденовой (иордизитовой) минерализации к бескарбонатным горизонтам или к их бескарбонатным частям и наблюдающееся смещение молибденового оруденения относительно уранового дальше по направлению движения пластовых вод.

3. При контрастном перепаде редокс-потенциала более чем на 350 мВ в пределах его значений, находящихся внутри интервала, необходимого для осаждения самородного селена, окислов урана и сульфида молибдена, возможно совмещение мест их осаждения, в то время как при менее резком изменении редокс-потенциала по потоку пластовых вод возможно их последовательное осаждение в пласте подобно хроматографическому разделению.

4. Поскольку практически во всех восстановительных геохимических барьерах для урана имеются условия для осаждения селена в самородном виде, в виде селенида, а также в сульфидах, то отсутствие селена в экзогенных урановых месторождениях связано, очевидно, с отсутствием его в рудоформирующих пластовых водах. Низкий кларк селена в породах и низкие фоновые содержания этого элемента в кислородных водах являются, вероятно, главной причиной неповсеместного накопления этого элемента в экзогенных эпигенетических месторождениях урана. Для образования селено-урановых месторождений требуется наличие специфических источников селена — в виде его аккумуляций иного генетического типа в породах областей инфильтрации и создания напора или в самих пластовых водоносных горизонтах.

5. В пластовых водах, поступающих к восстановительным геохимическим барьерам для урана, молибден чаще, чем селен, находится в количествах, соизмеримых с содержаниями урана. Поэтому отсутствие молибдена в водах более редко является причиной неповсеместной ассоциации урана и молибдена в рассматриваемых месторождениях по сравнению со спецификой состава восстановителей. Если для осаждения урана природа восстановителя не имеет значения, то для осаждения сульфида молибдена обязательно наличие биогенного сероводорода, притом в высоких концентрациях или присутствие кроме сероводорода других сильных восстановителей (типа атомарного водорода и т. п.), способных создать необходимое понижение редокс-потенциала.

3. ОБРАЗОВАНИЕ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

Эпигенетические серные месторождения образуются в пределах окислительных геохимических барьеров благодаря неполной обратимости системы сульфид—сульфат. Основные черты гидрогеохимических условий и роль микроорганизмов в формировании серных месторождений освещены в монографиях М. В. Иванова (1964) и Н. П. Юшкина (1968). Поэтому при определении интервала окислительно-восстановительных условий, в которых проте-

кает осаждение самородной серы, можно ограничиться кратким изложением состояния этого вопроса.

Образование самородной серы происходит при окислении сероводорода. Генезис сероводорода в невулканических областях большинством исследователей связывается с биогенным восстановлением сульфатов при окислении углеводов. Процесс образования серы при окислении сероводорода наблюдается на всех выходах сероводородных вод. Однако образование крупных скоплений серы, представляющих промышленный интерес, наблюдается только в гипсоносных породах нефтегазоносных бассейнов, т. е. при избытке реагентов, необходимых для образования сероводорода и серы. Основным источником сероводорода и серы являются суль-

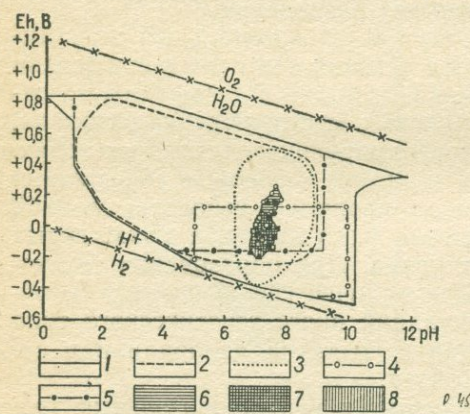


Рис. 45. Окислительно-восстановительная характеристика сероотлагающих растворов (по Н. П. Юшкину, 1968).

1 — граница природных сред в водных растворах, по Л. Баас Беккину и др. (1963); 2 — подземные воды, включая воды вулканических областей, по тем же данным; 3 — подземные воды мезо-кайнозоя на юге СССР, по А. К. Лисцину (1963); 4 — область жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий; 5 — область жизнедеятельности тионовокислых бактерий; 6 — инфильтрационные кислородные воды районов серных месторождений; 7 — смешанные растворы, продуцирующие сероводород и серу; 8 — хлоридные щелочноземельно-натриевые рассолы, продуцирующие сероводород (контурные кружки — воды предкарпатских месторождений, залитые — ферганских)

фаты замещаемых серой пород, а до 20—40% серы, по расчетам Н. П. Юшкина (1968), привносится минералообразующими растворами. Привнос серы в зону формирующегося месторождения осуществляется как инфильтрационными водами в виде сульфатов, так и нефтяными водами в виде сероводорода.

Процесс формирования серного месторождения начинается с момента проникновения хлоридных натриевых рассолов в гипсокарбонатную толщу с инфильтрационными водами. В этом случае для формирования богатых руд, так же как и для урана, необходим не постепенный гидрохимический переход от нефтяных вод к инфильтрационным, а их непосредственный контакт, обуславливающий образование резкого окислительно-восстановительного барьера.

В зоне смешения разнородных подземных вод одновременно протекают биохимические процессы образования сероводорода и его окисления, что согласуется с интервалом Eh—pH вод серных месторождений, в котором среды жизнедеятельности сульфатредуцирующих и тионовых бактерий перекрывают друг друга (рис. 45).

Таким образом, интервал Eh—pH формирования серных месторождений (см. рис. 45) близко отвечает условиям осаждения урана

из пластовых вод при его восстановлении. Он охватывает верхнюю часть поля сероводородных вод, окисляющихся углей и битумов и выходит за их пределы к окислительно-восстановительной границе для железа (см. рис. 44). Все это в общем согласуется с наблюдающимися парагенными ассоциациями органических веществ и тяжелых металлов в серных месторождениях. Принципиальное отличие гидрогеохимических условий формирования серных месторождений от условий, в которых образуются эпигенетические урановые месторождения, заключается в противоположной направленности процесса осаждения рудообразующего компонента (окисление серы и восстановление урана) и в источниках рудообразующего вещества. Если уран в месторождениях, образующихся в пределах восстановительного геохимического барьера привносится инфильтрационными водами, то промышленные концентрации самородной серы образуются за счет вмещающих гипсоносных пород с подчиненным привносом серы извне. Очаги разгрузки подземных вод нефтегазоносных бассейнов на площадях развития карбонатно-гипсоносных толщ являются поэтому наиболее перспективными участками для обнаружения месторождений самородной серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прямая информация о геохимической деятельности подземных вод при рудообразовании составляет важную часть сведений, необходимых для выяснения существа процессов формирования эпигенетических месторождений полезных ископаемых и установления закономерностей их пространственной локализации. Наибольший эффект гидрогеохимические исследования дают при работе на стратиграфической, литолого-фациальной и геолого-структурной основе в совокупности с минералогическими литолого-геохимическими и собственно геохимическими исследованиями.

Методической основой изучения гидрогеохимии минералообразования в водоносных горизонтах является взаимосвязь зональных изменений состава подземных вод и водовмещающих пород. Эта взаимосвязь устанавливается в открытых и неравновесных гидрогеохимических системах, характеризующихся частой необратимостью химических реакций. В пределах каждой геохимической зоны наблюдается приближение к состоянию химического равновесия водного раствора не со всеми минералами и не со всей породой, а лишь с минеральными новообразованиями. Применительно к последним имеется полная возможность причиненного анализа пространственного распределения отдельных химических элементов в водоносных горизонтах методами исследования химических равновесий. При таком подходе протяженность участков смены геохимических условий отражает влияние кинетических факторов на взаимодействие растворов с минералами и горными породами.

При одновременном анализе и обобщении материалов по формирующимся, сохранным и разрушающимся рудным концентрациям, объединенным по сходным геологическим условиям локализации и близкому минеральному составу, гидрогеохимические условия процесса рудообразования могут быть выяснены с достаточной полнотой.

Поскольку измеряемые параметры химических равновесий в водоносных горизонтах контролируют лишь обратимые химические реакции либо их обратимые части, то получение уравнений, описывающих химические равновесия в зоне гипергенеза, является одной из задач гидрогеохимических исследований. Не полностью устанавливаемый химический состав природных вод составляет их

принципиальное отличие от искусственных растворов. Поэтому при анализе химических равновесий с участием подземных вод широко используется понятие о гидрогеохимической обстановке или среде. Качественное различие гидрогеохимических сред удобно проводить по наличию типоморфных газов: O_2 , H_2S , H_2 . Количественное влияние гидрогеохимической среды на взаимодействие отдельных ионов и соединений может быть опосредствовано через измеренные величины Eh и pH раствора определенного характера и величины общей минерализации. Сопоставление количественной характеристики гидрогеохимической среды с результатами теоретического анализа интересующих химических равновесий в координатах Eh—pH дает, кроме того, возможность определить те из них, которые согласуются с измеряемыми параметрами и являются действительно обратимыми в рассматриваемых условиях.

Исследование гидрогеохимических условий минералообразования требует максимального приближения к природным физико-химическим равновесиям. Это вызывает необходимость более строгого подхода к гидрогеохимическому опробованию с обязательным учетом искажения природных условий проходкой горных выработок, материалом их крепления, а также герметичного отбора проб воды и образцов пород для последующих анализов. Указанные дополнительные требования к опробованию обязательны при экспериментально-расчетном определении количественных соотношений основных форм нахождения химических элементов в подземных водах, для измерения величин Eh—pH химического равновесия водного раствора с образцами пород и минералов и при определении степени окисленности элемента с переменной валентностью в мелкодисперсных минералах.

Эпигенетическое рудообразование и сопутствующие изменения неметаморфизованных осадочных пород происходят в условиях водообмена, т. е. в верхнем гидродинамическом этаже артезианских бассейнов. Преимущественное развитие эти процессы получают в тектонически активизированных областях, особенно в предгорных и межгорных артезианских бассейнах с «горизонтальной» гидрогеохимической зональностью в пределах отдельных водоносных комплексов.

Экзогенные эпигенетические месторождения урана в породах осадочного чехла приурочены к крыльям артезианских бассейнов, обращенным к основным областям инфильтрации и создания напора в водоносных горизонтах. Специфические черты пространственной приуроченности отдельных месторождений определяются геологической структурой участков и формационной принадлежностью рудовмещающих отложений.

Наиболее интенсивное выщелачивание урана происходит при взаимодействии пород и кислородных вод с высоким положительным окислительно-восстановительным потенциалом в зоне умеренного водообмена на относительно небольших глубинах. Эти воды следует рассматривать в качестве наиболее вероятных рудообра-

зующих растворов для формирования эпигенетических месторождений урана в неметаморфизованных породах осадочного чехла. В этом отношении уран отличается от Cu, Zn, Pb, As и ряда других химических элементов, высокие концентрации которых обнаруживаются в глубинных термальных подземных водах и рассолах.

В обычных случаях формы устойчивой миграции химических элементов в растворе отличаются от продуктов диссоциации минералов. Поэтому изучение гидрогеохимии минералообразования включает определение состояния химических элементов в растворе. Экспериментально-расчетный способ определения количественных соотношений между основными формами нахождения «рудных» элементов в подземных водах состоит в отделении коллоидных форм миграции путем диализа без обмена диализующей жидкости, гидрофобных металлоорганических соединений путем экстракций органическими растворителями, инертными к ионно-минеральным формам, и в расчете количественных соотношений между оставшимися ионно-растворенными формами нахождения металла путем совместного решения уравнений констант нестойкостей возможных ионных форм для условий, заданных химическим анализом воды.

Таким способом установлено, что в наиболее распространенных подземных водах уран присутствует преимущественно в истинно растворенном состоянии в виде уранил-карбонатных комплексов с подчиненной долей гидроксикомплексов уранила. Эти формы нахождения урана в растворе преобладают и в водах из руд урановых месторождений в осадочном чехле. В отдельных случаях на выклинивании зон пластового окисления и в отдельных ураноносных торфяниках значительная часть урана связана с воднорастворенным органическим веществом.

Понижение окислительно-восстановительного потенциала раствора является наиболее общей причиной, необходимой и достаточной для осаждения урана из пластовых вод. Вариации химического состава пластовых вод и колебания содержания урана в водах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ г/л обуславливают следующий интервал Eh начала осаждения этого элемента при восстановлении: от Eh от +20 до —150 мВ при рН 6,5 до Eh от —90 до —200 мВ при рН 8,5.

Процессы сорбции урана, проявляющиеся в слабокислой среде, выступают дополнительным фактором его осаждения и, кроме того, увеличивают полноту и скорость его осаждения в восстановительной обстановке.

Окислительно-восстановительная граница для железа в пластовых водоносных горизонтах отвечает интервалу равновесия дисульфида с окислом и гидроокислом и описывается уравнением $Eh = (0,47 - 0,58) - 0,06 \text{ рН}$. В большинстве случаев эта граница приближена к верхнему пределу приведенного потенциала и не опускается ниже величин Eh экспериментального равновесия пиритов с водным раствором в условиях полного расходования растворенного свободного кислорода, которое описывается уравнением

$E_h = 0,52 - 0,06$ рН. Поэтому дисульфиды железа не могут быть восстановителями урана на выклинивании зон пластовой лимонитизации.

В редких случаях бессульфидных сред окислительно-восстановительная граница для железа в пластовых водоносных горизонтах согласуется с полуреакцией равновесия растворенного закисного железа с осадком гидрооксида. Для $Fe^{2+} = 0,1$ мг/л уравнение этой границы имеет вид: $E_h = 1,34 - 0,18$ рН. Это же уравнение описывает процесс окисления дисульфидов железа при свободном доступе воздуха и может быть использовано для количественного выражения окислительно-восстановительной границы в зоне аэрации сульфидных месторождений.

Твердые битуминозные вещества обуславливают величины $E_h = (1,02 - 1,18) - 0,18$ рН, а угли $E_h = (0,54 - 0,84) - 0,12$ рН. Восстановительную обстановку для урана в водоносных горизонтах создают все виды торфа, окисляющиеся битуминозные вещества, многие разности углей и некоторые сероцветные породы. В последних восстановителями урана служат вышеуказанные разности органических веществ и окклюдируемые газообразные восстановители: водород и сероводород. Измерения величин E_h —рН химического равновесия водного раствора с породами и минералами могут быть использованы для дифференциации их геохимических свойств, в частности при оценке возможной ураноносности выклинивания зон пластового окисления.

Осаждение сульфида молибдена из пластовых вод в восстановительном геохимическом барьере следует ожидать при $E_h = (0,37 - 0,40) - 0,08$ рН, а самородного селена при $E_h = (0,66 - 0,70) - 0,075$ рН, рН < 7,6, и при $E_h = (0,76 - 0,80) - 0,09$ рН, рН > 7,6. При контрастном понижении окислительно-восстановительного потенциала пластовых вод (более чем на 350 мВ) в пределах его значений, необходимых для восстановления урана и его обычных спутников в экзогенных эпигенетических месторождениях — самородного селена и сульфида молибдена, возможно совместное их осаждение, в то время как при менее резком понижении потенциала по потоку пластовых вод происходит последовательное осаждение в пласте с зональным размещением.

В отличие от урана, самородный селен может быть осажден за счет окисления закисного железа и находится в равновесной ассоциации с гидрооксидами железа, особенно в среде с повышенной кислотностью. В щелочной среде и при малых концентрациях в растворе селен осаждается в интервале E_h , соответствующем окислительно-восстановительной границе для железа и даже в сероцветных породах в ассоциации с дисульфидами железа.

Для осаждения сульфида молибдена требуется в общем более сильный восстановитель, чем для урана, особенно в среде с повышенной щелочностью. В слабокислой среде интервал E_h осаждения из пластовых вод урана и молибдена сближены. Видимо, в этом и находится причина частой ассоциации урана и молиб-

дена в бескарбонатных породах с повышенной кислотностью растворов.

Гидрогеохимические процессы в пластовых водоносных горизонтах протекают при участии микрофлоры, которая служит катализатором процессов окисления и основным агентом генерации таких сильных восстановителей, как сероводород и водород.

Наиболее интенсивное развитие биохимических процессов наблюдается на границах разнородных природных сред (на выклинивании зон пластового окисления, на водонефтяных контактах, над нефтегазовыми залежами и т. п.), что является причиной возникновения ограниченных по протяженности участков резкого изменения окислительно-восстановительных условий и существования здесь геохимических барьеров для рудных элементов с переменной валентностью.

Эпигенетическое рудообразование в пластовых водоносных горизонтах требует длительного взаимодействия «рудоносных» растворов с осадителями металлов, которые могут находиться в составе пород, в растворе и спонтанном газе. Особенно благоприятные условия для формирования рудной минерализации возникают в пределах контрастного и неподвижного геохимического барьера. Перемещение места отложения рудной минерализации и изменение степени контрастности геохимического барьера могут сопровождаться переотложением ранее образованной минерализации, а в определенных ранее охарактеризованных условиях приводят к прекращению рудоотложения и разрушению руд, либо к консервации ранее сформировавшегося оруденения.

Результаты гидрогеохимических исследований процесса рудообразования могут быть использованы при прогнозной оценке перспектив рудоносности территорий и отдельных участков. Естественно, что эти критерии зависят от генетического типа прогнозируемого оруденения и геохимических свойств рудообразующих элементов. Так, применительно к поискам экзогенных эпигенетических урановых месторождений могут быть использованы геохимические мотивированные закономерности их геолого-гидрогеологических позиций в структуре артезианских бассейнов и общая приуроченность к крыльям, обращенным к основным областям инфильтрации и создания напора в водоносных горизонтах. Локальность урановых рудных тел на выклинивании зон пластового окисления согласно гидрогеохимическим данным является следствием неравномерности распределения восстановителей урана, сингенетичных осадочным образованиям, и структурного контроля распределения эпигенетических восстановителей урана в водоносных горизонтах с признаками проявления пластового окисления ураноносными инфильтрационными водами. В то же время наиболее благоприятные гидрогеохимические предпосылки для формирования эпигенетических серных месторождений имеются в основных очагах разгрузки подземных вод нефтегазоносных бассейнов на площадях развития карбонатно-гипсоносных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акопян А. А. Химическая термодинамика. М., «Высшая школа», 1963, 522 с. с ил.
- Алекин О. А. Гидрохимия. Л., Гидрометеиздат, 1952, 161 с. с ил.
- Алекперов Р. А., Эфендиев Г. Х. О содержании урана в нефтях.— «Геохимия», 1959, № 6, с. 513—517.
- Алексеева Ф. А., Ермаков В. И., Филонов В. А. К вопросу о содержании радиоэлементов в водах нефтяных месторождений.— «Геохимия», № 7, 1958, с. 642—648.
- Аналитическая химия урана. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 431.
- Авт.: Н. И. Удальцов, С. Б. Саввин, А. А. Немодрук и др.
- Андреев П. Ф., Чумаченко А. П. О процессах восстановления урана на природных органических веществах.— «Геохимия», 1964, № 1, с. 16—22.
- 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—12.
- Аширов К. Б. Цементация приконтактного слоя нефтяных залежей в карбонатных коллекторах и влияние ее на разработку.— «Труды Гипростокнефть», 1959, вып. 2, с. 117—162.
- Аширов К. Б., Сазонова И. В. О механизме биогенного запечатывания нефтяных залежей, приуроченных к карбонатным коллекторам.— «Микробиология», 1962, т. 31, вып. 4, с. 680—683.
- Баас Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред.— В кн. «Геохимия литогенеза». М., 1963, с. 11—84.
- Бабко А. К., Коденская В. С. Равновесия в растворе карбонатных комплексов уранила.— «Журн. неорган. химии», 1960, вып. 11, с. 2568—2575.
- Бардоши Д. и Бод М. Новый метод измерений окислительно-восстановительных свойств осадочных пород.— «Геохимия», 1960, № 3, с. 247—250.
- Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. Поведение урана в процессах образования гидротермальных жильных месторождений.— В кн. «Основные черты геохимии урана». М., 1963, с. 139—219.
- Басков Е. А. Некоторые вопросы палеогеогеологии Якутского артезианского бассейна.— «Мат-лы по геологии и полезным ископаемым Сибирской платформы. Новая сер.», 1960, вып. 44, с. 99—100.
- Басков Е. А. Основные этапы истории подземных вод Сибирской платформы.— «Мат-лы по региональной и поисковой гидрогеологии. Новая сер.», 1961, т. 61, с. 109—129 (ВСЕГЕИ).
- Басков Е. А. Палеогеогеологические условия формирования гидротермальной минерализации в юго-западной части Сибирской платформы.— «Труды ВСЕГЕИ. Новая сер.», 1968, т. 134, с. 57—106.
- Батулин С. Г. О некоторых особенностях геохимии урана в недрах и озерах.— «Труды ИГЕМ АН СССР», 1962, вып. 70, с. 15—19.
- Бахман В. И., Крапивина С. С. Анализ минеральных вод. М., Медгиз, 1956, 168 с. с ил.

- Белякова Е. Е. Газогеохимические показатели нефтегазоносности.— В кн. «Нефтегазоносность Урало-Волжской области». М., 1956, с. 321—336.
- Белый В. М., Виноградов В. И., Лисицин А. К. Изотопный состав серы в урановых роллах и его генетическое значение. Литол. и пол. ископ., 1972, № 6, с. 42—53.
- Бетелев Н. П. О наличии водорода в составе природного газа на Юго-Восточном Устье.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 6, с. 1422—1425.
- Бирхштетер Э. Нефтяная микробиология. Л., Гостоптехиздат, 1957, 314 с. с ил.
- Брегер И., Дьюл М. Органическая геохимия урана.— «В кн.: «Геология атомных сырьевых материалов». М., 1956, с. 95—106.
- Бреслер С. Е. Радиоактивные элементы. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1952, 434 с. с ил.
- Брусиловский С. А. Исследование осаждения гидроокиси шестивалентного урана.— «Докл. АН СССР», 1958, т. 120, № 2, с. 305—308.
- Брусиловский С. А. Исследование условий осаждения гидроокиси уранила из низкотемпературных водных растворов.— «Труды ИГЕМ АН СССР», 1960, вып. 42, с. 58—96.
- Булатов С. Г., Щеточкин В. Н. Особенности рудообразующего процесса на урановых месторождениях пластовой кислородной зональности.— «Советская геология», 1970, № 5, с. 110—119.
- Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956. 219 с.
- Бурьянова Е. З. Селеноносность осадочных пород Тувы.— «Геохимия», 1961, № 7, с. 623—629.
- Быкова Е. Л. Капиллярно-люминесцентный метод анализа органического вещества подземных вод.— В кн. «Труды 1-го Украинского гидрогеологического совещания». Т. 1. Киев, 1961, с. 91—98.
- Вайнбаум С. Я. Восстановительная емкость как показатель эпигенетического изменения пород.— «Труды Куйбышевского науч.-исслед. ин-та», 1960, вып. 1, с. 205—212.
- Васильева Э. Г. Моделирование процессов осаждения урана, селена и молибдена при взаимодействии металлоносных кислородных вод с встречным потоком газообразных восстановителей.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 6, с. 54—66.
- Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Изменение нефтей в земной коре. Т. 2. М., Гостоптехиздат, 1953, с. 11—42.
- Вассоевич Н. Б. О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза. В кн. «Геология и геохимия». Вып. 1 (7). 1957, с. 156—176.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1925. 208 с. с ил.
- Вернадский В. И. О капиллярной воде горных пород и минералов.— «Докл. АН СССР», 1929, № 5, с. 369—373.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч. Т. 1. М., ОНТИ, 1934. 696 с. с ил.
- Вернадский В. И. Биосфера. Избр. соч. Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 7—104.
- Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1955. 424 с. с ил.
- Вещезеров В. И. О природе водорода в воднорастворенных газах.— «Труды КуйбышевНИИ», 1963, вып. 20, с. 60—74.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— «Геохимия», 1956, № 1, с. 6—52.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959. 44 с. с ил.
- Виноградов В. И. Некоторые особенности состава азотных терм Тянь-Шаня в связи с их молибденоносностью.— «Геология рудных месторождений», 1964, № 6, с. 90—97.

Водород в болотных и других газах.— «Труды ВНИГРИ», 1955, вып. 6, с. 102—110. Авт.: Н. В. Борисов, М. И. Суббота, С. М. Морозова, М. В. Ковтушенко.

Воробьев В. П., Грушевой Г. В. Генезис экзогенных месторождений урана в осадочных породах.— «Геология рудных месторождений», 1966, № 3, с. 84—93.

Воскресенская Н. Т. К вопросу о форме нахождения урана в углях.— «Изв. АН КиргССР. Сер. естеств. и техн. наук», 1960, т. 2, вып. 5, с. 49—70.

Гаррелс Р. М. Некоторые термодинамические соотношения между окислами урана и их связь с окислительными состояниями урановых руд плато Колорадо.— В кн.: «Термодинамика геохимических процессов». М., 1960, с. 207—222.

Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях, М., Изд-во иностр. лит., 1962. 98 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968. 364 с. с ил.

Геохимия урана в зоне гипергенеза и образование урановых месторождений.— В кн.: «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. I. М., 1969, с. 175—189. Авт.: А. И. Перельман, С. Г. Батулин, В. И. Данчев, О. И. Зеленова, Г. В. Комарова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицин, Н. П. Стрелянов, П. П. Шиловский.

Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1953, № 6, с. 26—39.

Германов А. И. Основные черты гидрогеохимических условий формирования некоторых инфильтрационных месторождений урана.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1960, № 8, с. 75—89.

Германов А. И. Роль органического вещества в образовании гидротермальных сульфидных месторождений.— «Изв. вузов. Геология и разведка», 1961, № 8, с. 60—73.

Германов А. И. Уран в природных водах.— В кн.: «Основные черты геохимии урана». М., 1963, с. 290—334.

Германов А. И., Пантелеев В. М. Поведение органического вещества в инфильтрационном эпигенезе.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 1, с. 113—120.

Германов А. И., Сауков А. А. Поиски урановых месторождений радиогидрогеологическим методом.— В кн. «Доклады к Женевской конф. по мирному использ. атом. энергии. Исследования в области геологии, химии и металлургии». М., 1956, с. 886—889.

Гецева Р. В., Савельева К. Т. Руководство по определению урановых минералов. М., Госгеолтехиздат, 1956. 251 с. с ил.

Гинзбург И. И. Стадийное выветривание минералов.— В кн.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». М., 1946, с. 122—132.

Гинзбург И. И. Кора выветривания, ее диагностические признаки и значение в фациальном анализе.— В кн.: «Методы изучения осадочных пород». Т. II. М., 1957, с. 319—346.

Гипергенные эпигенетические изменения в осадочных породах и их роль в рудообразовании.— В кн.: «Геохимия осадочных пород и руд». М., 1968, с. 410—421. Авт.: А. И. Перельман, Е. А. Головин, С. Г. Батулин, О. И. Зеленова, М. Ф. Каширцева, Г. В. Комарова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицин, В. А. Фельдгун, Е. М. Шмарович.

Голева Г. А. Гидрогеологические особенности формирования серных месторождений Предкарпатья.— «Советская геология», 1962, № 2, 88—99 с.

Голева Г. А., Лушников В. В. Распространение селена в подземных водах рудных месторождений и в некоторых типах минеральных вод.— «Геохимия», 1967, № 4, с. 438—445.

Головин Е. А. О двух группах экзогенных процессов и урановых месторождений.— «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 2, с. 95—103.

Головин Е. А. Некоторые вопросы изучения эпигенетических рудных концентраций в осадочных породах.— «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 4, с. 95—100.

Головин Ф. И. Термодинамическая константа первой ступени диссоциации сероводородной кислоты в воде при различных температурах.— «Гидрохимические материалы», т. 29, 1959, с. 179—194.

Голубев В. С., Осипов Ю. Г., Яницкий И. Н. Некоторые особенности миграции гелия в проницаемых системах верхней части земной коры.— «Геохимия», 1970, № 11, с. 1341—1349.

Грабовников В. А., Самсонова Л. М. Влияние формы нахождения урана в растворах на сорбцию его природными минеральными образованиями.— «Геохимия», 1968, № 10, с. 1250—1259.

Гуревич М. Г. Обнаружение водорода в газах каменноугольных месторождений Кузбасса.— «Докл. АН СССР», 1946, т. 52, № 1, с. 51—53.

Гуревич М. С. Роль микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод.— «Труды Ин-та микробиологии АН СССР», 1961, вып. 9, с. 86—100.

Данилов С. Н. Гомогенный катализ в окислительно-восстановительных превращениях органических веществ.— В кн. «Труды Всес. конференции по катализу», М., 1949, с. 50—56.

Данилов С. Н. Механизм молекулярных перегруппировок (реакции одновременного окисления—восстановления).— В кн.: «Проблемы механизма органических реакций». Киев, 1953, с. 60—67.

Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967. 287 с. с ил.

Докучаев В. В. К учению о зонах природы. Горизонтальные и вертикальные почвенные зоны. СПб, 1899. 19 с.

Дортман Н. Б., Васильева В. И., Вейнберг А. К. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых СССР. Л., «Недра», 1964. 205 с. с ил.

Дроздовская А. А., Мельник Ю. П. Некоторые термодинамические данные об устойчивости уранинитов переменного состава в гипергенных условиях.— «Атомная энергия», 1966, т. 21, вып. 6, с. 483—491.

Дымков Ю. М. Фазовые превращения в синтетических и природных оксидах урана.— В кн.: «Вопросы прикладной радиогеологии». Вып. 2. М., 1967, с. 99.

Евсеева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1962. 228 с. с ил.

Ермолаев Н. П., Жидикова А. Г., Заринский В. А. О силикатной форме переноса урана в водных растворах.— «Геохимия», 1965, № 7, с. 813—826.

Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л., Гидрометеиздат, 1965, 109 с. с ил.

Зайцев И. К. Анализ основных гипотез формирования соленых и рассольных вод в свете новейших данных.— «Советская геология», 1968, № 1, с. 57—67.

Зайцев И. К. Гидродинамика артезианских бассейнов в современную и минувшие геологические эпохи.— В кн.: «Методика палеогидрогеологических исследований». Ашхабад, 1970, с. 53—62.

Захарьевский М. С. Металлизированные стеклянные электроды.— «Заводская лаборатория», 1940, № 5—6, с. 647.

Захарьевский М. С. Оксредметрия. Л., «Химия», 1967. 112 с. с ил.

Зеленова О. И., Кондратьева И. А., Лисицин А. К. Эпигенетические изменения красноцветных пород и урановое рудообразование над залежами угледорогов.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 2, с. 68—69.

Зингер А. С. Молекулярный водород в составе газа, растворенного в водах газонефтяных месторождений Нижнего Поволжья.— «Геохимия», 1962, № 10, с. 810—819.

Зоговик Б. Осаждение урана из сернокислых растворов с применением водорода и двуокиси урана в качестве катализатора.— «Аннот. библиограф. указ. литературы по геологии урана», 1971, № 6, (14), с. 29.

Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М., «Наука», 1964. 368 с. с ил.

Игнатович Н. К. Гидрогеология Русской платформы.— М.—Л., Госгеол-издат, 1948. 321 с. с ил.

- Иткина Е. С. Методика определения окислительно-восстановительного потенциала в породе.— «Труды Ин-та нефти АН СССР», 1952, т. 2, с. 84.
- Каледа Г. А. Некоторые замечания к вопросу об эпигенезе осадочных пород.— «Труды МГРИ», 1958, т. 33, с. 14—31.
- Каменский Г. Н. Зональность грунтовых вод и почвенно-географические зоны.— «Труды Лабор. гидрогеологических проблем», 1949, т. 6, с. 5—21.
- Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. М.—Л., Госхимиздат, 1953. 595 с. с ил.
- Карцев А. А. Принципы и пути палеогидрогеологических исследований (при изучении генезиса нефтяных и газовых залежей).— В кн.: «Проблемы гидрогеологии». М., 1960, с. 271—276.
- Карцев А. А., Вагин С. Б., Басков Е. А. Палеогидрогеология. М., «Недра», 1969. 150 с. с ил.
- Каширцева М. Ф. Особенности настурана и урановых черней в некоторых инфильтрационных месторождениях.— «Геология рудных месторождений», 1963, № 6, с. 65—72.
- Каширцева М. Ф. Минералого-геохимическая зональность инфильтрационных рудопроявлений.— «Советская геология», 1964, № 10, с. 51—65.
- Каширцева М. Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М., «Недра», 1970. 147 с. с ил.
- Каширцева М. Ф., Тростянский Г. Ф. Молибден в инфильтрационных месторождениях урана.— «Геология рудных месторождений», 1968, № 3, с. 79—86.
- Кашкай Ч. М. Исследование условий синтеза алунита.— В кн.: «Проблемы метасоматизма». М., 1970, с. 361—367.
- Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966. 268 с. с ил.
- Клыгин А. Е., Смирнов М. Д. О константах нестойкости иона $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.— «Журн. неорг. химии», 1959, т. 4, вып. 1, с. 200—203.
- Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. М., Гостоптехиздат, 1962. 490 с. с ил.
- Ковалев А. А. О полигенности уранового оруденения в угленосных отложениях.— «Советская геология», 1970, № 10, с. 59—70.
- Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа. Изд. Харьковского ун-та, 1955. 448 с. с ил.
- Комарь Н. П., Третьяк З. А. Исследование комплексных соединений уранил-иона, имеющих значение для аналитической химии.— «Журн. аналит. химии», 10, № 4, 1955, с. 160—163.
- Копелиович А. В. Особенности эпигенеза песчаников могилевской свиты юго-запада Русской платформы и некоторые вопросы с ними связанные.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1958, № 11, с. 28—43.
- Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965. 312 с. с ил.
- Коржинский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1950, № 3, с. 21—49.
- Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. М., Изд-во АН СССР, 1962. 24 с.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Характер и распределение минеральных новообразований в разрезе мезо-палеозойских отложений Западного Верхоянья.— «Труды ГИН АН СССР», 1956, вып. 5, с. 135—168.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Стадиальный анализ парагенетических минеральных ассоциаций.— В кн.: «Методы изучения осадочных пород». Т. 1. М., 1957, с. 248—251.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Проблема эпигенеза.— В кн.: «Эпигенез и его минеральные индикаторы». М., 1971, с. 9—34.
- Коченов А. В., Зиновьев В. В., Ковалева С. А. Некоторые особенности процесса накопления урана в торфяниках.— «Геохимия», 1965, № 1, с. 97—103.
- 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—21.

Крайнов С. Р. О геохимии F, W, Ge в азотных термальных водах кристаллических пород.— «Геохимия», 1965, № 11, с. 1335—1345.

Крайнов С. Р., Волков Г. А., Королькова М. Х. Особенности распространения и формы миграции микроэлементов (Zn, Cu, Hg, Li, Rb, Cs, As, Ge) в углекислых водах Эльбрусского вулканического района.— «Геохимия», 1966, № 2, с. 180—195.

Крайнов С. Р., Королькова М. Х. О закономерностях распространения некоторых микроэлементов в углекислых водах Армении.— «Изв. АН АрмССР», 1962, т. 15, — 2, с. 43—57.

Крайнов С. Р., Петрова Н. П. Микроэлементы минеральных вод Памира.— «Геохимия», 1962, № 4, с. 356—366.

Крамаренко Л. Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение.— «Труды ВСЕГЕИ», 1956, вып. 418, с. 93—115.

Крамаренко Л. Е. Бактериальные биоценозы в подземных водах месторождений некоторых полезных ископаемых и их геологическое значение.— «Микробиология», 1962, т. 31, вып. 4.

Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1955. 538 с. с ил.

Крюков П. А. Новый тип каломельного полуэлемента.— «Заводская лаборатория», 1937, т. 6, № 12, с. 1294.

Крюков П. А. Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы кавказских минеральных вод.— «Гидрохимические материалы», 1948, т. 14, с. 161—182.

Крюков П. А., Сочеванов В. Г. К методике измерения рН со стеклянными электродами.— «Гидрохимические материалы», 1954, т. 22, с. 96—103.

Крюков П. А., Соломин Г. А. К методике измерения окислительно-восстановительного потенциала вод и пород.— «Гидрохимические материалы», 1959, т. 28, с. 215—221.

Куделин Б. И. К вопросу о палеогидрогеологических условиях накопления пресных вадозных вод в Днепровско-Донецком артезианском бассейне.— «Советская геология», 1959, № 10, с. 113—121.

Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М., Изд-во АН СССР, 1952. 300 с. с ил.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962. 218 с. с ил.

Кухаренко Т. А., Рыжова З. А. Исследование изменений в составе органической массы каменных углей в процессе их выветривания. «Труды Лабор. геологии угля АН СССР», 1956, вып. 2, с. 183—188.

Ламбет М. С., Николаев Д. С. Формы нахождения урана в водах Азовского моря, некоторых лиманах и реках Азово-Черноморского бассейна.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 142, № 3, с. 681—682.

Ланге О. К. О зональном распределении грунтовых вод на территории СССР.— «Мат-лы к познанию геологического строения СССР. Новая сер.», 1947, вып. 8 (12), с. 5—65.

Лаптева О. Н. О зависимости окислительно-восстановительного потенциала раствора, содержащего ферри- и ферроионы, от значения рН.— «Журн. прикл. химии», 1958, т. 31, вып. 8, с. 1210—1213.

Латимер В. Л. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с. с ил.

Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. О металлоносности высокоминерализованных вод Челекена.— «Геология рудных месторождений», 1967, № 3, с. 82—87.

Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. О металлоносности высокоминерализованных вод Челекена.— «Геология рудных месторождений», 1967, № 3, с. 82—87.

Лебедев Л. М., Никитина И. Б. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 183, № 2, с. 439—441.

Левит А. М. О происхождении водорода в газах, извлекаемых при водно-газовой и газо-керновой съемках и при газовом каротаже.— В кн.: «Геохимические методы поисков нефти и газа». Вып. 2. М.—Л., 1954, с. 26—33.

Левченко В. М. Об окислительно-восстановительном потенциале системы серы.— «Гидрохимические материалы», 1950, т. 17, с. 78—81.

Лисицин А. К. Ураноносность окисляющихся нефтей.— «Геохимия», 1960, № 7, с. 634—639.

Лисицин А. К. О формах нахождения урана в подземных водах и условиях его осаждения в виде UO_2 — «Геохимия», 1962, № 9, с. 763—769.

Лисицин А. К. К характеристике среды при гидрогеохимических исследованиях.— «Геохимия», 1963, № 2, с. 149—157.

Лисицин А. К. Гидрогеологические предпосылки экзогенного эпигенетического рудообразования с участием пластовых вод.— «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 6, с. 122—128.

Лисицин А. К. Метод определения Eh—pH химического равновесия водного раствора с горными породами и минералами.— «Геохимия», 1967, № 8, с. 994—1002.

Лисицин А. К. Соотношение окислительно-восстановительных равновесий урана и железа в пластовых водоносных горизонтах.— «Геология рудных месторождений», 1968, № 10, с. 77—86.

Лисицин А. К. Об условиях осаждения молибдена и селена в экзогенных эпигенетических урановых месторождениях.— «Литология и полезные ископаемые», 1969в, № 5, с. 27—35.

Лисицин А. К., Кондратьева И. А., Комарова Г. В. О методах генетической интерпретации эпигенетических изменений осадочных пород.— «Литология и полезные ископаемые», 1969б, № 3, с. 5—19.

Лисицин А. К., Кондратьева И. А., Комарова Г. В. Методы крупномасштабных палеогидрогеологических реконструкций на основе изучения эпигенетических изменений осадочных пород.— В кн.: Методы палеогидрогеологических исследований. Ашхабад, 1970, с. 241—250.

Лисицин А. К., Кузнецова Э. Г. О роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров на выклинивании зон пластовой лимонизации.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 1, с. 31—44.

Лисицин А. К., Кондратьева И. А., Лакеева Т. Н. Роль вмещающих пород в накоплении урана на выклинивании зон пластового окисления.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969а, № 8, с. 57—69.

Личков Б. Л. Изучение подземных вод в связи с задачами Единой гидрогеологической службы.— «Изв. Гос. Гидр. ин-та», 1931, № 34, с. 8—27.

Лопаткина А. П. Закономерности миграции урана в природных водах гумидных областей и их использование при определении гидрохимического фона урана.— «Геохимия», 1964, № 8, с. 802—810.

Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо-III.— «Журн. анал. химии», 1960, т. 15, № 3, с. 311.

Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотоколориметрический метод с применением арсеназо-III.— В кн.: «Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье». М., 1961, с. 28.

Ляликова Н. И. Роль бактерий в окислении сульфидных руд.— «Труды Ин-та микробиологии АН СССР», 1961, вып. 9, с. 134—143.

Мак-Клейн Л., Балл-Винкель Е., Хьюгинс Дж. Химия карбонатных соединений.— В кн.: Химия ядерного горючего. М., 1956, с. 59—90.

Манская С. М., Дроздова Г. В., Емельянова М. П. Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидами.— «Геохимия», 1956, № 4, с. 10—23.

Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964. 274 с. с ил.

Маракушев А. А. О влиянии окислительного потенциала и щелочности растворов на образование сульфидов и окислов железа в гидротермальных условиях.— «Геология рудных месторождений», 1963, т. 5, № 5, с. 3—17.

Маршак Ф. Исследование рН суспензий минералов.— «Коллоидный журнал», 1950, т. 12, № 1, с. 41—49.

Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1961. 287 с. с ил. Отв. ред. И. Ю. Соколов.

Мжачих К. И. Некоторые вопросы метаморфизма нефтей в пластовых условиях.— «Труды Гипровостокнефть», 1959, вып. 2, М., с. 201—227.

Мжачих К. И. К вопросу о генезисе сернистых асфальтов и асфальтитов Оренбургской области.— «Труды Гипровостокнефть», 1959, вып. 2, с. 178—200.

Микулин Г. И. Пути построения количественной теории концентрированных водных растворов электролитов.— В кн.: «Вопросы физики и химии растворов электролитов». Л., 1968, с. 22—30.

Минкина Ц. И. Некоторые количественные показатели торфяников низинного типа.— В кн.: «Сборник статей по изучению торфяных месторождений». М., 1956, с. 145—169.

Набоко С. И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций. М., Изд-во АН СССР, 1959. 303 с. с ил.

Надеинский Б. П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М., «Высшая школа», 1959. 443 с. с ил.

Наумов Г. Б. Синтез и разложение настурана в карбонатной среде.— В кн.: «Труды VI совещ. по экспериментальной минералогии и петрографии». М., 1962, с. 88—95.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971, 210 с.

Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах.— В кн.: «Труды II Междунар. конф. по мирному использ. атом. энергии в Женеве». Т. 3, М., 1959, с. 134—159. Авт.: А. И. Германов, С. Г. Батулин, Г. А. Волков, А. К. Лисицин, В. С. Серебренников.

Некрасова З. А. К вопросу о формах нахождения урана в некоторых углях.— В кн.: Ядерное горючее и реакторные металлы. М., 1959, с. 54—58.

Николаева Н. М., Антипина В. А., Пастухова Е. Д. Изучение гидролиза нитрата уранила при повышенных температурах. Новосибирск, 1968, 17 с. (ВИНИТИ, № 395—68 Деп.).

Никонов М. Н. Торф как геологическое образование.— В кн.: Сборник статей по изучению торфяных месторождений. М., 1956, с. 191—199.

Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1961, № 11, с. 50—62. Авт.: В. Н. Холодов, А. К. Лисицин, Г. В. Комарова, И. А. Кондратьева.

Овсянникова К. А. Окислительно-восстановительный потенциал рапы и грязи Сакского озера.— «Гидрохимические материалы», 1951, т. 19, с. 43—54 с ил.

Овчинников А. М. Гидрогеохимическая система природных вод.— «Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры», 1955, № 1, с. 31—39 с ил.

Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов.— «Бюлл. МОИП», 1957, т. 62. Отд. геол., т. 32, вып. 5, с. 126—142.

Овчинников А. М. Палеогидрогеологический анализ месторождений минеральных вод на примере Кавказа, Кавпат и других горных сооружений альпийской области.— В кн.: Изучение и эксплуатация минеральных вод на курортах Грузинской ССР». Тбилиси, 1958, с. 3—4.

Овчинников А. М. Минеральные воды. М., Госгеолтехиздат, 1963. 360 с. с ил.

Озерова Н. А., Лебедев Л. М. Ртутьсодержащие источники Апапель на Камчатке.— В кн.: «Очерки геохимии ртути молибдена и серы в гидротермальном процессе». М., 1970, с. 49—64.

Оношко И. С. Ураноносность битумов. В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, 1972, с. 55.

О первых результатах геофизических и геохимических исследований сверхглубинных скважин.—«Советская геология», 1971, № 1, с. 63—71. Авт.: Ф. А. Алексеев, Н. К. Кухаренко, Г. И. Войтов, Ю. Д. Галкин.

Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод.—«Геохимия», 1959, № 3, с. 259—265. Авт.: А. И. Германов, Т. А. Волков, А. К. Лисицин, В. С. Серебренников.

Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. М., Гостоптехиздат, 1962. 295 с. с ил. Авт.: М. Е. Альтовский, Е. Л. Быкова, З. И. Кузнецова, В. М. Швец.

О содержании водорода в свободных струях в Хибинах.—«Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 4/5, с. 1190—1194. Авт.: А. И. Кравцов, Г. И. Войтов, А. И. Фридман и др.

Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. М., «Химия», 1967. 340 с. с ил.

Перельман А. И. Ряды миграции химических элементов в коре выветривания.—«Докл. АН СССР», 1955, т. 103, № 4, с. 669—672.

Перельман А. И. Следы былых водоносных горизонтов.—«Природа», 1958, № 6, с. 96—97, с ил.

Перельман А. И. Эпигенетические изменения в осадочных породах и значение их изучения для палеогидрогеологии.—«Бюлл. МОИП», 1959а, т. 64. Отд. геол., т. 34, вып. 4, с. 164—165.

Перельман А. И. Катагенез.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1959б, № 8, с. 10—19.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза).—М., «Высшая школа», 1961, 143 с. с ил.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). 3-е изд. М., «Недра», 1968. 318 с. с ил.

Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза.—«Труды ИГЕМ АН СССР», 1962, вып. 70, с. 30—99.

Пещевецкий Б. И., Николаева Н. М., Воротников Б. А. О границе применимости гладкого платинового электрода при измерениях E_H природных вод.—«Геология и геофизика», 1967, № 9, с. 32—40.

Пирс, Миттон и Готт. Радиоактивные элементы и их дочерние продукты в Тихас Панхендле и в других месторождениях нефти и газа США.—«Мат-лы I Женевской конф. по мирн. исполз. атомной энергии», 1958, т. 6, с. 571—576.

Пичугин А. В. Водно-минеральное питание торфяных месторождений.— В кн.: Химия и генезис твердых горючих ископаемых. М., 1953, с. 291—301.

Поведение изотопов серы при формировании экзогенных эпигенетических месторождений урана. М., «Наука», 1973, с. 335—348. Авт.: В. М. Белый, В. И. Виноградов, О. И. Зеленова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицин.

Покровский В. А. О нижней границе биосферы на территории Европейской части СССР по данным региональных геотермических исследований.—«Труды Ин-та микробиологии АН СССР», вып. 9, 1961, с. 70—74.

Попова Т. П. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы $U^{IV}-U^{VI}$ от кислотности и анионного состава природных вод.—«Бюлл. науч.-техн. инф.», 1962, № 3, (37), с. 224—236.

Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии.—«Проблемы советской геологии», 1933, № 1, с. 57—80.

Пустовалов Л. В., Соколова Е. И. Методы определения pH и E_H в осадочных породах.— В кн.: Методы изучения осадочных пород. Т. 2. М., 1957, с. 116—124.

Раковский А. В. Курс физической химии.—М., Госхимиздат, 1939. 344 с. с ил.

Рассел Р. Связь уранорудных месторождений с нефте- и газоносными структурами.— В кн.: Геология атомного сырья. М., Атомиздат, 1959, с. 85—92.

Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. 135 с. с ил.

Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1954. 236 с. с ил.

- Резников А. А., Нечаева А. А. Формы состояния молибдена в водных растворах.— «Инф. сб. ВСЕГЕИ», 1962, № 56, с. 127—135.
- Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод.— М., Госгеолтехиздат, 1963, 404 с. с ил.
- Рехарский В. И., Плятт Н. Д. Некоторые экспериментальные данные об условиях образования настуран-молибденовой ассоциации.— «Геология рудных месторождений», 1967, т. 9, № 3, с. 16—30.
- Рожкова Е. В., Кузнецова Э. Г., Васильева Э. Г. Влияние бактериального процесса на образование эпигенетических сульфидных и других минералов в осадочных толщах.— «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 4, с. 6—17.
- Роль сорбции в концентрации урана в осадочных породах.— В кн.: Ядерное горючее и реакторные металлы. М., 1959, с. 13—32. Авт.: Е. В. Рожкова, Е. Г. Разумная, М. Б. Серебрякова, О. В. Щербак.
- Рубенчик Л. И. Сульфатредуцирующие бактерии. Изд-во АН СССР, 1947, 96 с. с ил.
- Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б., Гоглев В. С. Гидролиз ионов урана при повышенных температурах.— «Геохимия», 1967, № 4, с. 450—461.
- Савченко В. П. К вопросу о геохимии гелия.— В кн.: Природные газы. Сб. 9. Л., 1935.
- Салаи А. Значение гумуса в геохимическом обогащении урана.— В кн.: Труды II Междунар. конф. по мирному использ. атом. энергии. Т. 8. М., 1959, с. 72—80.
- Сауков А. А. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях.— «Труды ИГЕМ АН СССР», 1961, вып. 46, с. 77—82.
- Сенявин М. А. Об основных закономерностях сорбционного концентрирования.— «Труды Комиссии по аналитической химии». Т. 15. 1965, с. 311—322.
- Серебренников В. С. Гидрогеохимические условия образования мышьяковых и фосфорных слудок урана.— «Геохимия», 1966, № 5, с. 502—509.
- Серебрякова М. Б. Опыт применения физико-химических методов для экспериментального определения форм нахождения урана в подземных водах.— «Геохимия», 1964, № 9, с. 926—936.
- Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов.— М., Атомиздат, 1960, 542 с. с ил.
- Сидельникова В. Д. Некоторые вопросы водной миграции селена в пустынях.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 246—250.
- Сидоров С. С. Геохимия гидротерм Курильской вулканической дуги. Канд. дис. Петропавловск-Камчатский, 1965. 27 с.
- Симакова Т. Л., Колесник З. А. Бактерии пластовых вод, нефтей и пород нефтяных месторождений СССР.— «Труды ВНИГРИ», вып. 199, 1962, 89 с.
- Скопинцев Б. А., Карпов А. В., Вершинина О. А. Экспериментальное изучение образования и окисления сероводорода на примере Черного моря.— «Гидрохимические материалы», 1961, т. 31, с. 127—141.
- Смирнов А. А., Щербаков А. В. Методические указания по интерпретации и проверке радиогидрогеологических аномалий с целью поисков урановых месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1957. 35 с.
- Смирнов В. И. Металлогенический анализ источников рудообразующих веществ.— В кн.: Металлогения Тянь-Шаня. Фрунзе, 1968, с. 7—8.
- Смирнов В. И. Металлогенический анализ источников рудообразующих веществ.— В кн.: Основные проблемы металлогении Тянь-Шаня, Фрунзе, 1970, с. 5—15.
- Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971. 216 с. с ил.
- Смирнов Я. Б., Матвеева Л. А. О нейтрализующей способности горных пород.— В кн.: Гидрогеохимические материалы. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 76—98.

Соколов А. С. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы.— «Труды ГИГХС», 1959, вып. 5, с. 237—267.

Соколов В. А. Миграция нефти и газа. М., Изд. АН СССР, 1956. 352 с. с ил.

Соломин Г. А. Предварительная обработка электродов при измерении окислительно-восстановительных потенциалов.— «Гидрохимические материалы», 1959, т. 28, с. 222—229.

Соломин Г. А. К методике определения окислительно-восстановительного потенциала и рН осадочных пород. М., «Наука», 1964, 78 с. с ил.

Справочник гидрогеолога. М., Госгеолтехиздат, 1962. 585 с. с ил.

Старик И. Е. Основы радиохимии. М.—Л., Изд. АН СССР, 1959, 459 с. с ил.

Старик И. Е., Колядин Л. Б. Об условиях существования урана в океанической воде.— «Геохимия», 1957, № 3, с. 204—213.

Старик И. Е., Колядин Л. Б., Николаев Д. С. К вопросу об условиях существования микроколичеств урана в растворе.— «Радиохимия», 1959, т. 1, вып. 3, с. 317—320.

Старик И. Е., Старик Ф. Е., Апполонова А. Н. Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом.— «Журн. неорган. химии», 1958, т. III, вып. 1, с. 121—128.

Сташук М. Ф., Супрычев В. Ф., Хитрая М. С. Минералогия, геохимия и условия формирования донных отложений Сиваша. Киев, «Наукова Думка», 1964. 166 с. с ил.

Сташук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., «Недра», 1968. 197 с. с ил.

Степанов М. А., Галкин Н. П. Производство растворимости гидроокиси четырехвалентного урана.— «Атомная энергия», 1960, т. 9, вып. 4, с. 282.

Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1953, № 5, с. 12—49.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1. М., Изд. АН СССР, 1960. 212 с. с ил.

Телешева Р. Л. Определение углекислоты полумикрометодом в известняках, доломитах, магнетитах, сидеритах и других породах, содержащих карбонаты.— «В кн.: Химический анализ минералов и их химический состав. М., 1964, с. 140—142.

Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956. 259 с. с ил.

Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд. АН СССР, 1959. 529 с. с ил.

Тюремнов С. Н. Торфяные месторождения и их разведка. М.—Л., Госэнергоиздат, 1949. 434 с. с ил.

Удальцова Н. И., Леонова Л. Л. Уран, торий и редкоземельные элементы в термальных водах Камчатки.— «Геохимия», 1970, № 12, с. 1504—1510.

Уист де Р. Гидрогеология с основами гидрологии суши. М., «Мир», 1969. 307 с. с ил.

Уран в осадочных породах.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М., 1963, с. 238—289. Авт.: Г. Б. Наумов, А. В. Коченов, В. И. Герасимовский, А. И. Германов.

Условия накопления урана в низинных старичных торфяниках.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 3, с. 103—116. Авт.: А. К. Лисицин, А. И. Круглов, В. М. Пентелеев, В. Д. Сидельникова.

Успенский В. А. Пути преобразования нефти в залежах.— В кн.: Проблема миграции нефти и формирования нефтяных и газовых скоплений. М., 1959, с. 318—322.

Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970. 309 с. с ил.

Успенский В. А., Радченко О. А. К вопросу генезиса типов нефтей. М.—Л., Гостоптехиздат, 1947. 80 с. с ил.

Успенский В. А., Радченко О. А. К вопросу о схеме генетической классификации веществ, именуемых битумами.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1952, № 6, с. 121—127.

Филонов В. А. Радиоактивные элементы в водах нефтяных месторождений Северного Предкавказья.— «Ядерная геофизика», вып. 1961 г., 1962, с. 177—195.

Филонов В. А. К вопросу об использовании радиоактивности подземных вод в качестве косвенного гидрохимического показателя нефтеносности.— «Нефтегазовая геология и геофизика», 1969, № 3, с. 32—35.

Халезов А. Б., Воронкевич Л. В. Экзогенные концентрации урана в палеорулах.— «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 1, с. 122—129.

Харшман Е. Н. О формировании урановых роллов.— «Библ. указ. по геол. урана», 1970, № 3, 36 с.

Хейл У. Дж. Предварительные исследования на уран асфальтоносных пород в западной части США. М., 1959. 59 с. (ОНТИ ВИМС).

Хейнрих З. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962. 605 с. с ил.

Хмелевская Л. В. Глубинный водород и его роль в генезисе нефти.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1947, № 4, с. 107—116.

Черепенников А. А. Газоносность солей Соликамского калийного рудника.— В кн.: Рудничная аэрология и безопасность труда в шахтах. М., 1949, с. 245—261.

Чухланцев В. Г., Степанов С. И. Растворимость фосфатов уранила и тория.— «Журн. неорган. химии», 1956, т. 1, вып. 3, с. 478—484.

Чухланцев В. Г., Шарова А. К. Проведение растворимости арсенатов уранила.— «Журн. неорган. химии», 1956, т. 1, вып. 3, с. 36.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955. 672 с. с ил.

Чухров Ф. В. О возможном влиянии вадозных вод на минерализацию некоторых гидротермальных месторождений.— «Геология рудных месторождений», 1964, № 1, с. 3—14.

Шмариович Е. М. Методические приемы выделения эпигенетических новообразований окислительного и восстановительного характера в осадочных породах.— «Советская геология», 1973, № 4, с. 63—73.

Шорохов Н. Р. Некоторые новые данные о содержании водорода в осадочных породах.— «Труды Всес. геол. поиск. конторы», 1960, вып. 1, с. 264—277.

Штильмарк В. В. Экзогенная термальная аномалия горы Янган-Тау.— В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., 1960, с. 310—316.

Штурм Л. Д. Роль сульфатовосстанавливающих бактерий в жизни и истории нефтяных месторождений.— В кн.: Памяти акад. И. М. Губкина. М., 1951, с. 275—286.

Шумлянский В. А. Пример эпигенетического восстановления пород над нефтегазонасной структурой.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 3, с. 134—138.

Щербаков А. В. Геохимические критерии окислительно-восстановительных обстановок в подземной гидросфере.— «Советская геология», 1956а, № 56, с. 72—82.

Щербаков А. В. Палеогидрогеологические условия формирования и разрушения железорудных месторождений Криворожско-Кременчугского бассейна.— В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, Сб. 14. М., 1956б, с. 104—123.

Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968. 234 с. с ил.

Щербаков А. В. Основные палеогидрогеологические черты Большого Донбасса.— В кн.: Геохимия подземных вод некоторых районов Европейской части СССР. М., 1963, с. 5—37.

Щербина В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов.— «Докл. АН СССР», 1949, т. 27, № 3, с. 507—510.

- Шербина В. В., Наумов Г. Б. Основные особенности урана, определяющие его геохимию.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М., 1963, с. 5—26.
- Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 300 с. с ил.
- Экзерцев В. А. Определение мощности микробиологически активного слоя иловых отложений некоторых озер.— «Микробиология», 1948, т. XVII, вып. 6, с. 476—483.
- Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Условия образования.— М., Атомиздат, 1965. 308 с. с ил. Авт.: С. Г. Батулин, Е. А. Головин, О. И. Зеленова, М. Ф. Каширцева, Г. В. Комарова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицин, А. И. Перельман, В. Д. Сидельникова, А. А. Черников, Е. М. Шмариович.
- Эйнштейн А. Творческая автобиография.— «Успехи физических наук», 1956, т. 59, вып. 1, с. 105.
- Элинсон М. М. Газоносность пород, вмещающих угольные пласты.— В кн.: Рудничная аэрология и безопасность труда в шахтах. М., 1949, с. 280—298.
- Элинсон М. М., Сазонов В. Д. Результаты исследования содержания газов в минералах из месторождений куруссайского рудного поля в Карамазаре.— «Изв. вузов. Геол. и разв.», 1966, № 4, с. 48—53.
- Эфендиев Г. Х., Алекперов Р. А., Нуриев А. Н. Вопросы геохимии радиоактивных элементов нефтяных месторождений. Баку, Изд. АН Азерб. ССР, 1964. 151 с.
- Эфендиев Г. Х., Нуриев А. Н. О радиоэлементах уранового и ториевого рядов в пластовых водах нефтяных месторождений.— «Азерб. хим. журн.», 1962, № 2, с. 113—117.
- Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л., «Наука», 1968. 187 с. с ил.
- Яковлева М. Н., Шуршалина М. А. О полевом методе определения форм переноса урана в природных водах.— «Радиохимия», 1959, т. 1, № 4, с. 445—449.
- Яцмирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с. с ил.
- Adler H. H. Concepts of genesis of sandstone-type uranium ore deposits.— «Econ. Geol.», v. 58, N 6, 1963.
- Adler H. H. The conceptual uranium ore and its significance in uranium exploration.— «Econ. Geol.», v. 59, N 1, 1964.
- Baas Becking J. M., Kaplan J. K., Moore D. Limits of natural environment of terms of pH and oxidation-reduction potentials.— «J. Geol.», v. 68, N 3, 1960.
- Barker F. B., Johnson J. O., Edward K. W. Determination of uranium in natural waters.— «Geol. Surv. Water-Supply», paper 1969, 1965, 25 p.
- Barnes J. and Back W. Geochemistry of iron-rich ground water of Southernmariland.— «J. Geol.», v. 72, N 4, 1964.
- Berner K. A. Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments.— «Geochim. et cosmochim. acta», v. 27, 1963.
- Breger J. A., Deul M., Rubinstein S. Geochemistry and Mineralogy of a Uraniferous lignite.— «Econ. Geol.», v. 50, N 2, 1955.
- Chenney E. S., Jensen M. L. Stable isotopic geology of the Gas Hills, Wyoming, Uranium District.— «Econ. Geol.», v. 61, 1966.
- Coleman K. G., Debevaux M. Occurrence of selenium in sulfides from some sedimentary rocks of the western United States.— «Econ. Geol.», v. 52, N 5, 1957.
- Day R. A. Jr., Wilnite K. N., Hamilton F. D. Stability of complexes of U(IV) with chloride, sulfate and thiocyanate.— «J. Amer. Chem. Soc.», v. 77, 1955.
- Erickson R. L., Myers A. T., Horr C. A. Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt and petroliferous rock.— «Bull. Amer. Assoc. Petrol., Geol.», v. 38, N 10, 1954.
- Finch W. J. Geology of Epigenetic Uranium Deposits in Sandstone in the United States.— «Geol. Surv.»—Profess. paper., 538, 1967.

Fuchs L. N. and Hoekstra H. K. Preparation and properties of Uranium (IV) silicate.—“Amer. Miner.”, v. 44, 1959.

Garrels R. M. Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado plateaus.—“Amer. Miner.”, v. 40, N 11 and 12, 1955.

Garrels R. M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. N. Y., 1960.

Granger H. C., Warren C. J. Unstable sulfur compounds and the Origin of Roll-type Uranium Deposits. Origin of Roll-type Uranium Deposits.—“Econ. Geol.”, v. 64, N 2, 1969.

Harris W. E., Koltgoff I. M. The polarography in very weakly acid neutral, or basic solution.—“J. Amer. Chem. Soc.”, v. 69, N 2, 1947.

Hem J. D. and Cropper W. N. Chemistry of iron on natural water. Survey of Ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials.—“Geol. Surv. Water-Supply”, paper 1459-A, 1959.

Hem J. D. Chemistry of iron in natural water.—“Geol. Surv. Natursupply”, paper 1459-B, 1960.

Nelson F., Krans K. A. Chemistry of aqueous uranium (V) solution.—“J. Amer. Chem. Soc.”, v. 73, N 5, 1951.

Hostetler P. B., Garrels R. M. Transportation and precipitation of uranium at low temperature, with special reference to sand-stone-type uranium deposits.—“Econ. Geol.”, v. 57, 1962.

Mason B. Oxidation and reduction in Geochemistry.—“J. Geol.”, v. 57, N 1, 1949.

Matsuo S. On the chemical nature of fumarolic gases of Volcano Showashinjan, Hokkaido, Japan.—“J. Earth Sci.”, Nagoya univ., v. 9, N 1, 1961.

Moore J. W. Extraction of uranium from aqueous solutions by coal and some other materials.—“Econ. Geol.”, v. 49, N 6, 1954.

Jensen M. L. Sulfur isotopes and the origin sandstone-type uranium deposits.—“Econ. Geol.”, v. 53, N 5, 1958.

Jensen M. L. Biogenic sulfur and sulfide deposits in Biogeochemistry of sulfur isotopes.—“Proc. Nat. Sci. Fouhd. Simposium”, Yale University, April 12—14, 1962, pp. 1—15.

Jibson S., Osmond J. Radioactivity in ground and surface water.—“Amer. J. Sci.”, v. 253, 1955, N 2.

Ostle D. Geochemical prospecting for uranium.—“Min. Mag.”, v. 91, 1954, N 4, p. 201—208.

Pourbaix M. J. N. Thermodynamics of dilute aqueous solutions with applications to electrochemistry and corrosion. London, Edward Arnold and Co., 1949.

Rosholt J. N. Late Pleistocene and recent accumulation of uranium in ground water saturated Sandstone deposits.—“Econ. Geol.”, v. 56, N 2, 1961.

Stephenson M. and Stickland L. The reduction of sulfate to sulfide by molecular hydrogen.—“Biochem. J.”, v. 25, N 19, 1931.

Szalay A. Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{2+} and other cations.—“Geochim. et cosmochim. Acta”, v. 28, N 10, 1963.

Zitting R. T., Masters J. A., Jroth F. A., Wedd M. D. Geology of the Ambrosia lake area uranium deposits.—“Min. Mag.”, v. 47, N 3, 1957.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность 23, 25, 31, 35
Алуит 186, 187
Альбертит 163
Анаэробное окисление 165, 180, 199
Арсенazo III 84, 88
Артезианский бассейн 10, 14, 168, 170—172, 183, 206, 229
Асфальт 120, 123
Аутигенный 16, 18
Аэробное окисление 165, 189
- Биосфера 8, 167
Битум 123—125, 158, 163—165, 215, 228
- Водород 41, 135, 171—173, 178, 188—189, 195—200
Вюрцит 163
- Галлуазит 19
Гематит 130, 133, 137, 216, 217
Геохимический барьер 11, 169, 174, 189—190, 201—206, 218, 223
Гидратация 24
Гидрогеохимическая зональность 18, 19, 180, 183, 226
Гидрогеохимический метод поисков 20
Гидрогеохимическая среда 21, 28, 29, 35, 169, 226
Гидролиз 58, 63, 64, 67, 69, 84
Гидротермальный 9, 15
Гильсонит 163
- Диализ 39, 71, 77
Дисульфиды железа 175, 186, 194, 195, 215, 228
Закон Генри 202
Закон действующих масс 23
Зона гипергенеза 29, 101, 196, 209, 216
Зона катагенеза 209
Зона обеления 180
Зона оглеения 188
Зона пластовой лимонитизации 12, 168, 170, 171, 174, 180, 181, 208, 216
Зона пластового окисления 12—14, 98—101, 175
Зона уранового оруденения 181
Зона эпигенетической пиритизации 186
- Изотерма растворения 48
Изотерма сорбции 48
Изотерма реакции 27
Инфильтрационный водообмен 15, 206
Ионная сила раствора 25, 36, 79
- Каолинит 19
Карналлит 197
Керит 163
Кислородный коэффициент 82—96, 98, 100
Климатическая зональность 15, 49, 50
Комплексообразование 64
Комплексный ион 58, 64, 67
Константа нестойкости 59, 64—66, 76, 78, 80
Константа химического равновесия 26—27, 80
Коффинит 139
Коэффициент активности 24—25, 79, 192
Коэффициент пропорциональности 15
Коэффициент распределения 47, 150
Коэффициент фильтрации 204
- Лейкоксен 210
Лимонит 239, 210
- Магматогенный 9
Мальта 165
Марказит 182
Мельниковит 138—139
Месторождения разрушающиеся 20
— сохранные 21
— сингенетические 6
— формирующиеся 21
— экзогенные 6—7, 70, 211, 227
— эндогенные 67
— эпигенетические 6, 47, 70, 227
Метасиликат 210
Микрофлора 167, 169, 171, 174, 189, 229
Молибден 39, 207, 217—219
Монтмориллонит 187
- Настуран 82—83, 96
Нефть 125, 158—163, 182
- Озокерит 123
Окислительное напряжение 32
Оксикерит 123, 163
Оксиды урана 82, 96, 101, 103, 165, 222
Орогенный 12
- Палеогидрогеология 15—16
Пирит 131—134, 138, 186, 193, 212, 215
Пирротин 210
Подземные воды грунтовые 10
— инфильтрационные 8, 15
— пластовые 10
Подземные воды седиментационные 8, 15
— термальные 8, 227
— экзогенные 7
— эндогенные 7
Полевый шпат 19

Постседиментационный 17
Потенциал изобарно-изотермический 26, 64
— ионизации 28
— окислительно-восстановительный 28,
31, 69, 96—99, 154, 174, 177
— стационарный 33
— стандартный 27, 31, 104
— химический 26
Пьезонзогипсы 170

Равновесие диффузионно-динамическое 49
— локальное или мозаичное 23
— окислительно-восстановительное 68
— радиоактивное 98
— термодинамическое 22
— фазовое 17
— химическое 22—23
Реакции гетерогенные 34
— гомогенные 34
— окислительно-восстановительные 101—
103
— твердофазовые 89
Ролл 99, 83
Рудная зона 169, 182

Седиментационный бассейн 17
Селен 207, 220—221, 223
Сера 118, 175, 223—224
Сероводород 148—150, 173, 177, 187, 189,
191—195
Сидерит 88, 135—136, 188, 210
Система 22
— водонапорная 14
— закрытая 22
— изолированная 22
— открытая 22
— необратимая 201—202, 210
— химически обратимая 191, 213, 218
Стадиальный анализ 16
Стадийность 18
Сорбция 143, 228
Сульфатредукция 175, 178, 179

Термодинамический анализ 101
Торф 73, 145—153

Уголь 120, 127, 153—157, 215, 228
— активированный 39
Ультрафильтрация 68
Ультрацентрифугирование 69
Урановые слюдки 166
Уран — органические соединения 74
Урановая смолка 165
Урановая чернь 82—85, 96, 103
Уравнение изотермы реакции 27
— рудообразования 204

Фация 7
Формация 6, 13
Формула М. Г. Курлова 30, 35
— химического состава 35—36
Фотосинтез 167

Химический анализ 37—40
Хлорит 210

Шунгит 163

Экзогенный 7—8, 13, 23, 65
Экстракция 73, 77, 160—162, 165, 227
Электрод каломельный 115, 37, 116
— водородный 32
— платиновый 31—32, 116—117
— серебро-сульфидный 192
— стеклянный 37, 117
— хлор-серебряный 31
— хлор-таллиевый 31
Электрофоретическая подвижность 69
Электрохимическая реакция 27
Элизионный водообмен 15
Эндогенный 7
Эпигенетический 13—14, 18, 182—183
Эпидот 137

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Объект и методы исследования	5
1. Содержание понятия «экзогенные эпигенетические месторождения»	6
2. Геолого-гидрогеологическое положение экзогенных эпигенетических концентраций урана в структуре артезианских бассейнов	10
3. Гидрогеохимический подход к выяснению условий образования экзогенных эпигенетических месторождений	14
4. Качественная и количественная характеристика гидрогеохимической среды	21
5. Методы анализа подземных вод и дополнительные требования к гидрогеохимическому опробованию при изучении процессов минералообразования	37
Глава II. Ураноносность подземных вод	46
Глава III. Формы миграции урана в подземных водах и методы их определения	58
1. Краткие сведения из химии водных растворов урана	58
2. Результаты экспериментального изучения форм нахождения урана в природных водах	68
3. Коллоидная форма миграции урана в подземных водах	70
4. Органо-минеральная форма миграции урана в подземных водах	73
5. Ионная форма миграции урана и количественные соотношения между основными формами его нахождения в подземных водах	76
Глава IV. Окислительно-восстановительные условия, необходимые и достаточные для осаждения урана из пластовых вод	82
1. Величины кислородных коэффициентов окислов урана, осаждающихся из пластовых вод	82
2. Влияние отдельных компонентов химического состава водного раствора на величину Eh начала осаждения урана из подземных вод	104
3. Общий интервал окислительно-восстановительных условий осаждения урана из пластовых вод	107
Глава V. Роль органических веществ и минеральных компонентов осадочных пород в создании восстановительной геохимической обстановки	112
1. Метод определения Eh и pH химического равновесия воды с горными породами и минералами	113
2. Величины Eh—pH урановых руд	121
3. Восстановительная способность битумов и битуминозных пород	123
4. Восстановительная способность углей и угленосных пород	127

5. Восстановительная способность железосодержащих минералов и пород, не обогащенных органическим веществом	130
6. Специфика свойств пород на участке с преимущественно коффиновой минерализацией	139
Глава VI. Соотношение процессов осаждения урана из подземных вод, протекающих с изменением и без изменения его валентного состояния	142
1. Сорбционная и восстановительная способность торфов	144
2. Закономерности размещения и условия сохранения рудоносных торфяников	152
3. Соотношение восстановления и сорбции при осаждении урана углями	153
4. Сорбция и восстановление урана битумами	158
Глава VII. Влияние биохимических процессов на формирование гидрогеохимической зональности и эпигенетическое минералообразование	167
1. Роль микроорганизмов в создании восстановительной геохимической обстановки на выклинивании зон пластовой лимонитизации	168
2. Роль микроорганизмов в формировании гидрогеохимических особенностей карбонатных водонефтеносных горизонтов с урановым оруденением	176
3. Роль биогенных газов в формировании восстановительной обстановки над нефтегазовыми залежами	183
Глава VIII. Влияние газообразных восстановителей на формирование эпигенетического оруденения и рудоконтролирующей зональности вмещающих пород	191
1. Осаждение урана сероводородом	191
2. Осаждение урана водородом	195
3. Влияние газообразных восстановителей на контрастность восстановительного геохимического барьера	201
Глава IX. Количественные соотношения окислительно-восстановительных равновесий железа, битумов, углей, урана, молибдена, селена и серы в пластовых водоносных горизонтах	209
1. Соотношение окислительно-восстановительных равновесий железа, органических веществ и урана в пластовых водоносных горизонтах	210
2. Условия осаждения сульфида молибдена и самородного селена в восстановительном геохимическом барьере	217
3. Образование самородной серы	223
Заключение	226
Список литературы	231
Предметный указатель	245

Анатолий Кузьмич Лисицин

ГИДРОГЕОХИМИЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ УРАНОВЫХ РУД)

Редактор издательства Л. И. Березовская Технический редактор Е. С. Сычева
 Переплет художника Ю. Г. Асафова Корректор Л. С. Ляшенко

Сдано в набор 24/Х 1974 г. Подписано в печать 18/II 1975 г. Т-00511. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага № 3. Печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 17,67. Тираж 1600 экз. Заказ № 555/5135-2. Цена 1 р. 98 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
 Ленинградская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
 190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.

1р.98к.

1223

И Е А Р И