

**А. А. ЧЕРНИКОВ**

**ПОВЕДЕНИЕ УРАНА  
В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА**

А. А. ЧЕРНИКОВ

---

# ПОВЕДЕНИЕ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

3688



МОСКВА «НЕДРА» 1981



Черников А. А. Поведение урана в зоне гипергенеза. М., Недра, 1981, 207 с.

Рассмотрены условия образования гипергенных минералов, гидродинамическая и гидрохимическая зональность, климат, особенности металлогении и химизма вод района, рельеф местности, продолжительность развития процессов гипергенеза, состав руд, гипергенные изменения собственно урановых, урано-сульфидных, урано-фосфатных, урано-ванадиевых и урановых руд с органическим веществом. Дается обзор гипергенной зональности полиметаллических, молибденовых, марганцевых и урановых месторождений. Освещены практические вопросы: определение минерального состава первичных руд по минеральным ассоциациям в зоне окисления, использование лимонитов и окислов марганца для оценки выходов рудных тел на современную поверхность, определение вертикальной мощности развития зоны гипергенеза и др.

Для научных работников, геологов производственных организаций, занимающихся изучением месторождений урана и других полезных ископаемых.

Табл. 11, ил. 15, список лит.— 84 назв.

Рецензент д-р геол.-минер. наук В. И. Данчев (ИГЕМ АН СССР).

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

В приповерхностной части земной коры породы претерпевают коренные изменения. А. Е. Ферсман [Геохимия, 1933], характеризуя их, предложил термин гипергенез и отнес к нему процессы, приводящие к формированию почвы, коры выветривания и других экзогенных образований. Зона гипергенеза рудных месторождений является составной частью коры выветривания, в которой наиболее интенсивно проявлены приповерхностные процессы [Чухров Ф. В. Коллоиды земной коры, 1955 г.; Петров В. П., 1967; Перельман А. И., 1972 г.; Лукашевы К. И. и В. К., 1975; и др.]. Очень интенсивное гипергенное перераспределение характерно для урана. Известны сильно выщелоченные выходы на поверхность его руд и накопление крупных концентраций урановых минералов в зоне цементации и различных гипергенных образованиях.

Излишне говорить, насколько важно уметь разбираться в особенностях гипергенных процессов того или иного химического элемента для выбора правильного метода поисков и разведки его месторождений, а также для успешного прогноза оруденения на глубину по выходам рудоносных структур на поверхность. «Мы нередко проходим равнодушно мимо выходов, кажущихся нам малоинтересными, пропуская ценные месторождения. И столь же нередко затрачиваем значительные средства на проведение дорогостоящих разведочных работ для решения вопросов, ответ на которые можно было бы получить, изучая лишь особенности поверхностного выхода» [Смирнов С. С., 1951, с. 6]. Это высказывание особенно приложимо к современным методам поисков и разведки урановых месторождений.

В последние 35 лет в СССР и за рубежом произведены обширные работы по поискам, разведке и обработке урановых месторождений, в результате которых накоплен громадный материал по поведению урана в зоне гипергенеза. Изучение зоны гипергенеза урановых месторождений производили с различной детальностью и разными целевыми назначениями большие коллективы геологов, минералогов, геохимиков и гидрогеологов. В СССР — это работы В. Г. Мелкова, А. И. Гермонова, А. И. Перельмана, Л. Н. Беловой, Е. В. Копченовой, М. А. Каширцевой, К. В. Скворцовой, Я. Д. Готмана, Р. В. Гецевой, Л. С. Евсеевой, А. К. Лисицина, Е. М. Шмариовича, Е. А. Головина и др. За рубежом — Г. Г. Адлера, К. Фронделя, А. Д. Уикса, В. Вуда, Ж. Шерве, Дж. Рошольта, Ж. де Жеффра, Д. Р. Шоу, П. Ф. Керра, Р. П. Фишера и многих других исследователей.

Однако как отечественные, так и зарубежные исследования производились либо на отдельных месторождениях или их группах,

либо касались только узких вопросов. В них не давался общий сравнительный анализ разных типов зон гипергенеза, что не позволяло отделить общие закономерности от частных либо субъективных.

Автор 30 лет занимался изучением зоны гипергенеза главным образом урановых месторождений и рудопроявлений разного генезиса и минерального состава, расположенных в различных климатических, геоморфологических и геологических условиях. Помимо собственных данных, в работе широко использованы литературные сведения отечественных и зарубежных источников (ввиду издательских ограничений в цитируемой литературе приводятся ссылки только на главные из них). Основная цель работы — выяснение особенностей формирования зоны гипергенеза урановых рудопоявлений в зависимости от состава первичных руд, условий их залегания, истории развития района и других факторов, используемых при поисках и разведке месторождений. Наиболее подробно в работе рассмотрены условия образования минералов уранила и процессы окисления урановых руд. Тесная связь между зоной окисления и зоной восстановления урана (цементации) обусловила необходимость изучения условий образования зоны цементации. Состав первичных руд и характеристика первичных минералов урана даны лишь в степени, необходимой для понимания гипергенных процессов.

Урановые руды в подавляющем большинстве комплексные, в них отмечаются широкие вариации минерального состава. По характеру поведения в зоне гипергенеза они сгруппированы в основные типы. При разборе гипергенного изменения выделенных типов руд рассматривались основные особенности поведения сопутствующих элементов (Fe, Mo, As, P, V, Ti и др.) и их влияние на поведение урана. Поскольку при характеристике зоны гипергенеза рудных месторождений в геологической литературе послевоенных лет мало внимания уделялось совокупному действию региональных и локальных факторов на гипергенное минералообразование, в работе выделена отдельная глава, посвященная данному вопросу.

Автор приносит благодарность коллективам геологов, минералогов и геохимиков ряда организаций, совместная работа с которыми способствовала завершению данной монографии. Особенную благодарность выражает Я. Д. Готману, А. И. Перельману, В. И. Рехарскому, Е. В. Копченовой, Л. Н. Карповой, И. Г. Жильцовой, А. И. Тишкину, прочитавшим рукопись и сделавшим ценные замечания. Большую помощь при завершении работы и оформлении рукописи оказали Е. В. Зыбина, Н. Н. Василевич, Н. В. Горькова, Л. В. Никольская и др. Всем им автор выражает искреннюю признательность.

**МИНЕРАЛЫ УРАНА И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

Известно более 100 собственно урановых и урансодержащих минералов и их количество быстро растет. В большинстве минералогических руководств определенные группы минералов выделяются по анионам. В. Г. Мелков и Л. Ч. Пухальский [1957] предложили систематику, основанную на учете валентности урана. В дальнейшем эта классификация была дополнена И. И. Липиловой [Уранил и его соединения, 1959 г.], которая выделила минералы уранила и минералы с ураниловой связью. Такая классификация очень удобна в практическом использовании. Однако выделение минералов в основном четырехвалентного урана и минералов четырех+шестивалентного урана, как это делают В. Г. Мелков и Л. Ч. Пухальский, довольно сложно. Практически во всех минералах четырехвалентного урана определяется шестивалентный, так как в них, очевидно, содержится пентавалентный уран, который при химических анализах подвергается диспропорционированию, давая четырехвалентную и шестивалентную степень окисления металла. Поэтому автор выделяет только два класса: минералы четырех+шестивалентного и минералы шестивалентного урана.

**МИНЕРАЛЫ ЧЕТЫРЕХ+ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА**

Этот класс включает большое число минеральных видов. Содержание урана в них варьирует в широких пределах, поэтому выделяют собственно урановые и урансодержащие минералы.

Среди собственно урановых минералов известны окислы, некоторые титанаты, несколько молибдатов, гидроокислов, фосфатов, а также довольно большая группа силикатов, в большинстве которых уран находится в изоморфной смеси с торием. Кроме нескольких видов перечисленные группы минералов встречаются главным образом в пегматитах, а также в качестве аксессуариев в изверженных и метаморфических горных породах. Эти минералы, развитые в основном или только в неокисленных (первичных) рудах, будут лишь кратко охарактеризованы.

**Простые безводные окислы урана и тория**

Из этой группы наибольший практический интерес представляют уранинит, настуран и урановые черни, являющиеся минералами переменного и часто близкого химического состава, но имеющие различные формы выделения и часто различный генезис. Уранинит образует кубические кристаллы, настуран наблюдается в фор-

ме плотных натечных, либо почковидных колломорфных скоплений, а урановая чернь — в виде землистых налетов, которые часто содержат порошковатый коффинит, иногда в преобладающем количестве. Реже в налетах, принимаемых за урановую чернь, с помощью электронного микроскопа устанавливается нингиоит.

Уранинит	$k \cdot \text{UO}_2 \cdot l \text{UO}_3 \cdot m \text{PbO}$	Брэггерит	$k(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2 \cdot l \text{UO}_3 \cdot m \text{PbO}$
Настуран	$k \cdot \text{UO}_2 \cdot l \text{UO}_3 \cdot n \text{PbO} +$ $U(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ и др.	Клевеит (нивенит)	$k(\text{U}, \text{Th}, \text{TR}) \text{O}_2 \times$
Урановая чернь		и Торинит (алданит)	$k(\text{Th}, \text{U}) \text{O}_2 \times$
Ураноториатни	$(\text{U}, \text{Th}) \text{O}_2 \cdot m \text{UO}_3 \cdot l \text{PbO}$	Церианит	$(\text{Ce}, \text{Th}, \text{U}) \text{O}_2$

Природные окислы принято рассматривать как твердые растворы кубической  $\text{UO}_2$  и рентгеноаморфной при нормальной температуре  $\text{UO}_3$ . Эта интерпретация привела некоторых минералогов к неправильному мнению, что содержание  $\text{U}^{6+}$  в уранинитах обусловлено вторичным окислением  $\text{UO}_2$ . Однако высокое содержание  $\text{UO}_3$  в молодых регенерированных чернях [Черников А. А., 1962], а также значительные содержания его в свежеприготовленных синтетических настуранах противоречат такому представлению. Современные методы химического и рентгеноструктурного анализа минералов не позволяют определять в них всех форм окисления урана. Пятивалентный уран, если он присутствует в минералах, при растворении их в кислотах переходит в четырехвалентный и шестивалентный. Поэтому величина отношения  $\text{UO}_2/\text{UO}_3$ , определяемая современными химическими анализами, зависит от содержания  $\text{UO}_2^{+}$  и  $\text{U}^{4+}$  в минерале, времени его существования, условий образования и гипергенных процессов, следующих после его отложения.

Все ураниниты, наблюдающиеся в пегматитах, обогащены торием и редкими землями. Большинство уранинитов и настуранов из гидротермальных месторождений содержат эти элементы в низких концентрациях. Настуран из жильных месторождений, кроме элементов, обязанных механическим примесям, иногда содержит цирконий, фтор, молибден и др., что частично связано с изоморфным замещением этими элементами урана и кислорода. В минерале из пластовых месторождений иногда также отмечаются цирконий и молибден. Настуран, как и урановые черни, содержит некоторое количество  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поглощенных окислами урана в процессе их коагуляции. Возможно, что большая часть  $\text{SiO}_2$  обязана присутствию в урановой черни коффинита. Все окислы урана содержат радиогенный свинец, подавляющая часть которого располагается в минералах по микротрещинам в виде сульфидов, окислов и в самородном состоянии. В молодых урановых чернях и настуранах свинец содержится в тысячных и десятитысячных долях процента. Урановые черни иногда зонально значительно обогащены в верхней части зоны цементации медью, а в нижней — молибденом, вероятно сосажденными в восстановительных условиях (см. примеры V и VI, гл. 4).

Из минералов уранинитовой группы наиболее широко распространены настуран и урановые черни, которые развиты в место-

рождениях разного генезиса и отмечаются почти на всех известных месторождениях СССР и за рубежом. Ассоциации настурана и урановых черней с другими минералами разобраны во многих работах [Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч., 1957; Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960; Хейнрих Э., 1962; Основные черты геохимии..., 1963; Барсуков В. Л., 1967; Экзогенные эпигенетические..., 1965; Барсуков В. Л. и др., 1972 г.; Лаверов Н. П., Барсуков В. Л., 1977; и др.].

Уранинит широко распространен в пегматитах и месторождениях, залегающих в древних ураноносных конгломератах. В жильных (гидротермальных) месторождениях он отмечается реже. Однако на некоторых из них уранинит является одним из главных рудных минералов. Он характерен для месторождений, имеющих признаки как гидротермального, так и пегматитового или скарново-метасоматического происхождения, в которых он ассоциирует с апатитом, ортитом, монацитом и с более поздними по времени образования минералами [Барсуков В. Л. и др. Основные черты геохимии..., 1963 г.]. В небольших количествах уранинит отмечается на некоторых низкотемпературных гидротермальных месторождениях.

К группе окислов относятся также минералы ряда ториянита (ториянит, ураноториянит, цериянит и др.), которые содержат уран.

Ураноториянит наряду с уранинитом является основным рудным минералом месторождения Росс Адамс на Аляске [Мак-Кевет Е., 1959 г.], а также некоторых месторождений в Бразилии [Образование месторождений урана, 1976]. В СССР ураноториянит и ториянит в повышенных концентрациях встречаются в россыпях. Другие минералы ториянитовой группы промышленных скоплений на уран не образуют.

**Сложные окислы урана, титана, тория и редких земель.** Большинство сложных окислов урана, титана, железа, тория и редких земель являются наиболее плохо изученными минералами.

Давидит $(\text{Fe}^{2+}, \text{TR}, \text{U})_2 (\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_5 \cdot \text{O}_{12}$	Браннерит $(\text{U}^{4+} + \text{U}^{6+}, \text{Ca}, \text{Th}) \text{Ti}_2 \text{O}_6$
Торутит $(\text{Th}, \text{U}, \text{Ca}) \text{Ti}_2 \text{O}_6$	$\alpha$ -фергусонит $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}) (\text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_4$
Самарскит $(\text{Y}, \text{TR}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+}) \cdot (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Fe}^{3+}) \text{O}_4$	$\beta$ -фергусонит $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}) (\text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_4$
Бетафит $(\text{Ca}, \text{U}, \text{TR})_{2-m} (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2 \times$	Гатчеттолит (уранпирохлор) $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U}, \text{TR})_2 (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 \text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
$\times \text{O}_6 (\text{O}, \text{F})_{1-n} \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Самирезит $(\text{U}, \text{TR}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 \times$
Обручевит $(\text{TR}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{U})_2 (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2 \times$	$\times (\text{O}, \text{OH})_7$
$\times (\text{O}, \text{OH})_7$	Эшинит $(\text{Ce}, \text{Th}, \text{U}) (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$
Циркелит $(\text{Zr}, \text{Ca}, \text{TR}, \text{U}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nb})_2 \text{O}_7$	Кобейт $(\text{Y}, \text{U}) (\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{Nb})_3 \cdot \text{O}_7$
Эвксенит $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{U}, \text{TR}, \text{Th}) (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2 \times$	Лиандратит $\text{U}^{6+} (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_8$
$\times (\text{O}, \text{OH})_6$	
Петшенит $\text{U}^{4+} \text{Fe}^{2+} (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_8$	

Из титанатов урана промышленное значение имеют главным образом давидит и браннерит. Давидит в СССР, помимо пегматитов, встречается в виде жил, вероятно, пегматито-пневматолитовой стадии и связан, очевидно, с дериватами щелочных магм (Мел-

ков В. Г., Пухальский Л. Ч. 1957). Минерал распространен также в полевошпатовых метасоматических трещинных зонах нижнепротерозойских сланцев (Королев К. Г., и др., 1979). За рубежом развит широко развит в рудах месторождения Раднум Хилл в Австралии, где он является главным первичным минералом, а также в районе Тете, Мозамбик [Хейнрих Э., 1962; и др.].

Браннерит широко распространен в природе. Он является главным минералом урановых руд некоторых месторождений СССР и зарубежных стран. Состав и ассоциации браннерита с другими минералами разобраны в ряде работ [Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960; Хейнрих Э., 1962; Готман Я. Д., Зубрев И. Н., 1963 г.; Геология гидротермальных ..., 1966; Готман Я. Д. и др., 1971; Образование месторождений урана, 1976; Минералогия ..., 1979].

**Силикаты урана и тория.** В большинстве силикатов уран образует изоморфные смеси с торием. Они развиты главным образом в пегматитах или, как акцессории, в изверженных горных породах. Три минерала — коффинит, билибинит и торит — встречаются в ощутимых количествах в рудах урановых месторождений.

Билибинит $3(\text{Ca}, \text{Pb})\text{O} \cdot (\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \times$ $\times 7\text{UO}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}?$	Коффинит (ненадкевит) $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x} \times$ $\times (\text{OH})_{1,x}$
Торогуммит $(\text{Th}, \text{U}, \text{TR})(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{1,x}$	Торит (ураноторит) $(\text{Th}, \text{U}, \text{Fe})\text{SiO}_4$

Ненадкевит, ранее выделенный В. А. Поликарповой как минеральный вид, оказался при последующих детальных исследованиях механической смесью настурана и уранинита с силикатами уранила или коффинита с гидроокислами и силикатами уранила [Коченова Е. В. и др., 1977; и др.].

Коффинит встречается на урановых месторождениях в ассоциации с настураном, минералами ванадия, пиритом, хлоритом, глинистыми минералами, кварцем, цеолитами, карбонатами. Возможно, что регенерированные урановые черни, широко распространенные во многих месторождениях СССР, всегда содержат некоторые количества коффинита. По данным химических анализов, они имеют значительные количества кремния, присутствие которого обычно объясняется примесью кварца и глинистых минералов, а под электронным микроскопом коффинит часто обнаруживается совместно с настураном в рыхлых массах, называемых урановыми чернями. Образуется коффинит (ненадкевит) в условиях, близких к условиям формирования настурана, на что указывает его тесная ассоциация с этим минералом. Однако отлагается коффинит только при повышенном содержании в растворе кремния и, очевидно, в интервале повышенных значений pH. Об этом свидетельствуют как наблюдаемые парагенезисы, например, тесная ассоциация коффинита с монтмориллонитом, цеолитами и карбонатами, так и экспериментальные данные. В щелочных средах устойчивы силикаты и уранаты, и только в слабощелочных и нейтральных растворах стабильны уранинит и настуран [Королев К. Г., 1972 г.].

Билибинит встречен в СССР в цементе песчаников среднего девона. Он находится в ассоциации с большим количеством гипергенных минералов — казолитом,  $\beta$ -уранотилом, склодовскитом, уранофаном, ураноцирцитом, отенитом и др. Е. З. Бурьянова [1958 г.] считает, что минерал образовался при раннем диагенезе осадков.

Ураноторит — один из основных компонентов, составляющих руды месторождения Доминион Риф в Южной Африке, а также главный минерал базальных протерозойских конгломератов в ряде районов Канады [Образование месторождений урана, 1976]. В урановых рудах месторождений Советского Союза ураноторит, как и другие силикаты, содержащие торий, редко образует заметные скопления. Большинство минералов этой группы плохо или совсем не растворяются в воде и разбавленных кислотах, поэтому некоторые из них встречаются в обломочных горных породах, иногда образуя даже промышленные россыпи.

**Ураносодержащие минералы.** Помимо собственно урановых в неокисленных рудах широко распространены ураносодержащие образования — органическое вещество, апатиты, бадделейт, циркон, глаукониты, глинистые минералы, цеолиты и др. Развита они преимущественно в рудах, залегающих в осадочных породах, но отмечаются также и в месторождениях, приуроченных к магматогенным породам. Наиболее часто встречаются органическое вещество и апатиты.

Ураносодержащее органическое вещество охарактеризовано во многих сводных работах [Основные черты геохимии..., 1963; Экзогенные эпигенетические месторождения..., 1965; Данчев В. И. и др., 1966 г.; Каширцева М. Ф., 1970; Образование месторождений урана, 1976; и др.]. Ураносодержащее органическое вещество представлено главным образом продуктами битумного ряда, а также углями, торфами и органическими веществами сланцев.

Ураносодержащие продукты битумного ряда давно известны и описаны в геологической литературе под различными названиями: тухолит, карбуран, ураносодержащий асфальтит, или углеводород, и др. Количество урана в них изменяется в широких пределах — от 0,0001 до 23,4%. Рудосные породы очень часто содержат жидкие углеводороды и твердые битумы. Повышенные содержания урана (более 0,001%) главным образом связаны с твердыми битумами, которые нерастворимы в органических растворителях.

Уран в твердых битумах часто находится в виде тонкодисперсных включений настурана и коффинита, устанавливаемых под рудным и электронным микроскопом и на основании рентгеноструктурного анализа ураносодержащего битума. Большая часть урана может быть связана в ураноорганические комплексы или находится в сорбированной форме. Существование ураноорганических комплексов предполагается главным образом на основании косвенных данных и не может считаться твердо установленным фактом.

В урансодержащих углях, торфе и органическом веществе сланцев также постоянно определяются настуран и коффинит, хотя многие авторы придавали большое значение ураноорганическим комплексам. Некоторые исследователи считают, что уран в углях первоначально находился преимущественно в сорбированном состоянии или в форме ураноорганических комплексов. В процессе метаморфизма сорбционная способность органического вещества или реакционная способность гуминовых веществ понижается, и уран выделяется в виде окислов или силикатов [Образование месторождений урана, 1976]. Возможно, что сорбционная или ураноорганическая форма нахождения характерна для ураноносных торфов, а также сильно окисленных разностей углей и других органических веществ.

Урансодержащий апатит наряду с углеродистым веществом является одним из главных носителей урана в осадочных отложениях. Он входит в состав метасоматических апатитовых залежей, развивающихся в карбонатных породах, а также отмечается в месторождениях железистых кварцитов, в магнетитовых рудах, пегматитах и магматических породах как акцессорный минерал.

Формула апатита очень изменчива. Урансодержащие разности апатита делятся на две основные группы: фторапатиты и карбонатапатиты. Фторапатиты в СССР широко распространены на фосфоритовых месторождениях, залегающих в карбонатных отложениях ордовика, в США — в формации фосфория и др. Фторапатит часто имеет повышенное количество (до 0,3%) ThO и редких земель (до 0,4%). Урансодержащий карбонатапатит (франколит-курскит), содержащий в повышенных количествах редкие земли, широко распространен в СССР в терригенных отложениях олигоцена и мела. За рубежом он характерен для осадочных пород перми — эоцена в США, Мексике, Бразилии, Северной Африке, Ираке и др. [Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960; Хейнрих Э., 1962; и др.].

Содержание урана в апатитах изменяется от первых сотых долей процента до нескольких процентов, но чаще всего — в пределах 0,001—0,5%. Количество урана в апатите зависит не от состава минерала, а от размера фосфатных выделений, плотности, состава цемента и в некоторых случаях от пространственного положения их относительно гипергенной зональности. На большинство месторождений наибольшее содержание урана (0,4—2%) отмечается в костных обломках размером 0,1—0,01 мм. В обломках больше 1 мм количество урана обычно не превышает 0,2%.

В континентальных известковистых галечниках Флориды Ж. Б. Кэткарт [1958] отмечает обратное явление: крупные конкреции апатита содержат больше урана и меньше фосфора, чем мелкие. По его мнению, высокое содержание урана в более крупных частицах может быть объяснено тем, что они дольше подвергались воздействию морской воды, так как крупные обломки погребались медленнее.

На месторождениях СССР самое высокое количество урана и редких земель отмечалось в пористых костях. В приповерхностных

частях крупных костных обломков их больше, чем во внутренних. В костных обломках урана больше, чем в гемогенных фосфатных стяжениях. На месторождениях, залегающих в песках, содержание урана в костных обломках изменяется от 0,001 до 0,5%; в фосфатных конкрециях — от 0,001 до 0,05%. При этом большая концентрация урана характерна для костных обломков из зоны черных руд и особенно из осветленных или пятнистых руд. В зоне лимонитизации уран в костных обломках обнаруживается в количестве сотых и тысячных долей процента. Заметное выщелачивание урана из апатита наблюдается в поверхностных выходах некоторых рудных тел месторождений карбонатных отложений ордовика, а также олигоценых глин (см. гл. 3).

Вопрос о форме нахождения урана в апатитах до настоящего времени окончательно не решен. Во многих случаях каких-либо минералов урана в апатите при микроскопическом исследовании определить не удастся, а на микрорадиографиях некоторых шлифов урансодержащего апатита следы пробега  $\alpha$ -частиц распределены равномерно. Поскольку ионные радиусы Ca (1,06 Å) и  $U^{4+}$  (1,05 Å) примерно одинаковы<sup>1</sup>, многие исследователи [Altschuler Z. S. e. a., 1958 г.; Ченцов И. Г., 1959 г.; и др.] считают, что в апатите четырехвалентный уран изоморфно замещает кальций. М. Б. Серебрякова и Е. Г. Разумная [1962 г.], исследовавшие урансодержащий фторапатит методом селективного растворения и электролиза, установили, что уран переходит в раствор совершенно независимо от растворения апатита, в то время как компоненты решетки последнего (Ca, P, F) — извлекаются именно в тех соотношениях, в которых они присутствуют в его кристаллической решетке. Очевидно, уран в исследованных образцах не входил в кристаллическую решетку фторапатита, а присутствовал в форме тонкодисперсного минерала. Исследование урансодержащих апатитов, проведенное автором настоящей работы, показало, что уран в минерале часто распределен крайне неравномерно. На радиографиях шлифов костных обломков видно, что участки обогащения урана приурочены к пустотам и каналцам, выполненным органическим веществом. При микроскопическом исследовании с большими увеличениями (860—1200) в участках наибольшего скопления  $\alpha$ -частиц удается обнаружить настуран, который образует выделения неправильной формы и тонкие каемки по стенкам пустот, каналцев или трещин (рис. 1). Реже настуран полностью выполняет очень маломощные трещины. В отдельных случаях пленки и выделения настурана состоят из мелких глобулей размером  $\sim 0,001$  мм; в других случаях структуру пленок и прожилков различить не удается. Иногда в апатитах устанавливаются кофунит и фосфаты уранила.

В некоторых образцах костей из месторождений, связанных с рыхлыми отложениями, практически весь уран находится в виде настурана, видимого при большом увеличении ( $> 350$ ). В то же

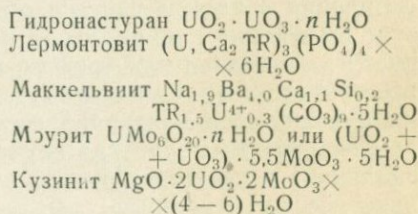
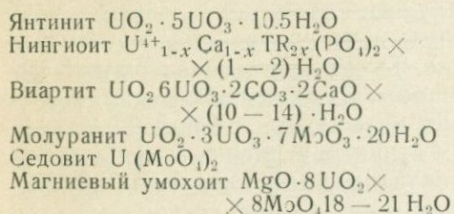
<sup>1</sup> Здесь и далее  $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ .



Рис. 1. Выделения настурана (и) по стенке канала в зубе акулы. Ув. 860

время в обломках костей месторождений, залегающих в олигоценых глинах, настуран обнаруживается довольно редко. Значительная часть урана в апатитах этих месторождений присутствует в тонкорассеянной форме, невидимой под микроскопом даже при большом увеличении. Тем не менее, учитывая легкую выщелачиваемость урана из апатита без нарушения его кристаллической решетки, можно полагать, что и в тех случаях, когда не удастся обнаружить какие-либо урановые минералы при микроскопическом исследовании, уран в апатите присутствует или в сорбированном состоянии, или в виде тонкорассеянных урановых минералов. Эту точку зрения подтверждают результаты, полученные З. С. Альтшулером и др. [Altshuler Z. S. e. a., 1958 г.], согласно которым содержание шестивалентного урана в апатитах различного происхождения изменяется от 9 до 97% от общего количества урана. Поскольку шестивалентный уран не может изоморфно замещать кальций, данные результаты можно объяснить либо присутствием сорбированной формы урана, либо тем, что в апатитах находятся окислы или силикаты урана, в которых содержание шестивалентного урана варьирует в широких пределах.

**Другие минералы урана (IV)+(VI).** К настоящему времени описан ряд водных окислов, несколько фосфатов, карбонатов, молибдатов урана (IV) + урана (VI), большинство которых открыто недавно. Кристаллохимическое исследование этих образований не производилось, поэтому относить их к определенной группе пока нельзя; возможно, некоторые из них являются минералами уранила.



Все минералы уранила, как известно, обладают совершенной спайностью по (001) и лишь некоторые из них — по другим направлениям. Для соединений урана (IV) + урана (VI) при описании спайность в большинстве случаев не отмечается, однако у не-

которых, например янтинита, виартита или моурита, она совершенная по (001) и часто отчетливая по (010) и (100). Некоторые минералы уранила, например отенит, уранофан и другие, содержат четырехвалентный уран, иногда в значительных количествах, при этом структура их сохраняется без изменения [Черников А. А., 1962; Белова Л. Н., 1975; и др.]. Возможно, янтинит, виартит и моурит являются минералами уранила, однако для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования. Для нингионита, например, инфракрасные спектры показали отсутствие характерной для уранила полосы поглощения.

Все виды этой группы встречаются либо в нижних частях зоны окисления, либо в зоне цементации, чаще всего в верхних горизонтах последней. Гидронастуран образует псевдоморфозы по настурану и ураниниту. В большинстве случаев он постепенно замещает настуран или уранинит и, в свою очередь, замещается гидроокислами и силикатами уранила.

Янтинит — минерал очень редкий. Он встречен впервые в значительных количествах в Шинколовбе (Заир), где образует либо мономинеральные микроскопические прожилки в уранините, либо игольчатые и пластинчатые кристаллы в корках гидроокислов уранила, обволакивающих уранинит [Vaes I. F., Guillemin C., 1959]. В заметных количествах он встречен на месторождении из палеогеновых карбонатных пород (см. гл. 3), где выделялись целые блоки янтинитовых руд. Детальное исследование их И. Г. Ченцовым [1959 г.] показало, что янтинит в них встречается в небольших количествах.

Янтинит описан из пяти месторождений Франции [Chervet J., 1960], где он образует мономинеральные налеты и прожилки или ассоциирует с ренардитом, фосфуранилитом, уранофаном, ванадатами уранила и урановыми чернями. В небольших количествах янтинит встречен в ураноносном флюорите Вельсендорфа (ФРГ) и на месторождении Маршал-Пасс в шт. Колорадо, США. Редкое нахождение янтинита Ж. Шерве [Chervet J., 1960] объясняет тем, что он образуется только в узкой полосе между урановой смолкой и минералами уранила. Интересно, что на месторождениях СССР настуран и уранинит чаще замещаются гидронастураном. Замещение настурана гидронастураном и янтинитом наблюдается только в плотных рудах, где изменение настурана или уранинита происходит при ограниченном доступе влаги. Однако в тех случаях, когда образуется янтинит, проницаемость вмещающих пород, по-видимому, больше, и происходит не гидратация окислов, как в случае формирования гидронастурана, а образование новой фазы.

Нингионит и лермонтовит встречаются редко, однако в Нингио-Тог (Япония) нингионит образует промышленные скопления. Минерал ассоциирует с пиритом, хлоритом и др. Наряду с гипсом он является наиболее поздним образованием. К. Кайитани [Kajitani K., 1961] считает, что уран привнесен в бассейн кислыми растворами и был отложен из горячих вод. Ассоциация с гипсом и позд-

нее выделение его говорят за то, что нингиоит — минерал гипергенный. В небольших количествах он встречен в Вельсендорфе, где в виде новообразования выделяется на границе между сфалеритом и настураном. Л. Н. Белова, А. И. Горшков и А. И. Иванова при изучении черниевых руд под электронным микроскопом установили нингиоит, в месторождениях СССР. Однако выделение разновидности нингионита, содержащей железо, очевидно, преждевременно, так как по приведенным параметрам элементарной ячейки он почти не отличается от японского минерала. Нингиоит формируется в восстановительных условиях, как и большинство представителей данной группы, которые также образуют ассоциацию с сульфидами и другими минералами, создающими восстановительную для урана среду.

Лермонтовит обнаружен в СССР в грязеподобной массе и пустотах марказитовой жилы, а также в трещинах вмещающих пород на границе с зоной окисления. Минерал образует ассоциации с урановой чернью, сульфидами молибдена, марказитом, гидроферриалюмосиликатами, гидроалюмосиликатами и охрами таллия. Он является, безусловно, гипергенным минералом, образованным из кислых растворов в резко восстановительных условиях.

Карбонаты урана (IV) + урана (VI) — виартит и маккельвиит — встречены каждый в одном только месте. Виартит открыт на месторождении Шинколобве (Заир) [Guillemin C., Protas J., 1959 г.], а маккельвиит — в свите Гринт Ривер, США [Milton Ch. e. a., 1965 г.]. Виартит отмечается в пустотах измененного уранинита совместно с янтинитом, выделяясь позже янтинита или одновременно с ним. Он более устойчив, чем янтинит, и образуется, по-видимому, в слабощелочной или нейтральной среде при недостатке кислорода. Маккельвиит обнаружен в керне с глубин 400—550 м от поверхности в проращении с аутигенным акмитом, кварцем, биотитом и органическим веществом. Физико-химические условия образования минерала установить на основании имеющегося в настоящее время материала затруднительно, но гипергенное происхождение его вполне допустимо.

Молибдаты (?) составляют наиболее многочисленный подкласс минералов данного класса. В катионной части молибдатов (?) присутствует или только уран (IV), или уран (IV) + (VI), тогда как молибден в большинстве минералов находится в высшей степени валентности, что соответствует более основному характеру урана по сравнению с молибденом.

За исключением кузинита, молибдаты встречаются на месторождениях СССР. Молуранит встречен в браннеритсодержащих альбититах [Эпштейн Г. Ю., 1959 г.], где он в виде колломорфных масс развивается по браннериту и замещается иригинитом. Минерал формируется либо в верхах зоны цементации, либо в начальной стадии окисления браннерита, до окисления сульфидов железа. Когда образуется трехвалентное железо, молуранит замещается иригинитом.

Моурит и седовит образуют тесные ассоциации с урановой чернью, фемолитом, аморфным сульфидом молибдена, гидрослюдой, умохоитом и др. [Копченова Е. В. и др., 1962 г.; Скворцова К. В., Сидоренко Г. А., 1965 г.] Судя по ассоциациям, минералы формируются в восстановительной кислой среде, о чем свидетельствуют и природные, и экспериментальные наблюдения. И. Г. Жильцова определила максимальную устойчивость моурита в растворах с рН от 4 до 6 только при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала ( $< \pm 0,1$  мВ); рН подземных вод из мест образования минералов изменяется от 4 до 5,5. Наиболее ранним является седовит, который часто замещается моуритом. В окислительной обстановке и седовит, и моурит неустойчивы — замещаются иригинитом и другими минералами уранила.

Кузинит и магниевый умохоит обнаружены только на месторождении Шинколовбе [Vaes I. F., 1958 г.; Vaes I. F., Guillemin C., 1959]. Минералы образуются либо в самой начальной стадии окисления уран-молибденовых руд, либо в верхах зоны цементации. Более подробно условия образования молибдатов урана рассмотрены в гл. 3, при разборе процесса гипергенеза урано-молибденовых руд.

### МИНЕРАЛЫ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

Шестивалентный уран входит в состав главным образом минералов уранила, известны также трехокись урана и уранаты. Трехокись урана не образует самостоятельных видов, находясь в твердых растворах с  $UO_2$  в минералах, рассмотренных выше. Сведения об уранатах в литературе весьма скудны. Большинство соединений, ранее рассматривавшихся как уранаты, представляют собой сложные гидроокислы уранила.

Студтит $UO_4 \cdot 4H_2O$ , $UO_4(H_3O)_2 \cdot H_2O$	Кларкеит $(Na, K)_{2-x}(Ca, Pb)_x U_2O_7 \times$
Ториевый кюрит $2PbO \cdot ThO_2 \cdot 5UO_3 \times$	$\times y H_2O$
$\times 6H_2O$	Ургит $UO_3 \cdot n H_2O$ , где $n = 2,3 - 3,1$
Скупит $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$	Параскупит $UO_2(OH)_2 \cdot n H_2O$
Рамонт $(K_2, Ca) [(UO_2)_6O_4(OH)_8] \cdot 5H_2O$	Агриньерит $(K_2, Ca, Sr)_2 [(UO_2)_6O_4 \times$
Компреньясит $K_2 [(UO_2)_6O_4(OH)_6] \cdot 8H_2O$	$\times (OH)_8] \cdot 2H_2O$
Ванденбрандеит $Cu [(UO_2)_6O_4(OH)_3] \times$	Руболтит $Cu_2 [(UO_2)_3(OH)_{10}] \cdot 5H_2O$
$\times H_2O$	Беккерелит $Ca [(UO_2)_6O_4(OH)_6] \times$
Кальцураноит $CaO \cdot 2UO_3 \cdot (4 - 5) H_2O$	$\times 8H_2O$
Метакальцураноит $(Ca, Na_2, Ba) [(UO_2)_2 \times$	Бильетит $Ba [(UO_2)_6O_4(OH)_6] \cdot 8H_2O$
$\times O_2(OH)_2]$	Баураноит $Ba [(UO_2)_2 \cdot O_2(OH)_2] \times$
Вёлсендорфит $(Pb, Ca) [(UO_2)_2 O_2 \times$	$\times 4H_2O$
$\times (OH)_2] \cdot 3H_2O$	Кюрит $Pb_3 [(UO_2)_8 O_6(OH)_{10}] \cdot n H_2O$
Масюйит $3PbO \cdot 8UO_3 \cdot 10H_2O$	Фурмарьерит $Pb [(UO_2)_4 O_2(OH)_6] \times$
Вандендрисшеит $Pb [(UO_2)_7 O_2(OH)_{12}] \times$	$\times 4H_2O$
$\times 6H_2O$	Ураносферит $Bi [(UO_2)_2 \cdot O_2 \cdot (OH)] \times$
	$\times H_2O$

Принадлежность большинства их к гидроокислам уранила была доказана кристаллохимическим изучением. Рассматривая свойства кюрита, ванденбрандеита и масюйита, для которых нет кристаллохимических исследований, можно считать, что они также явля-

ются гидроокислами уранила, так как имеют низкую твердость и совершенную спайность. Ургит по свойствам сильно отличается от гидроокислов уранила: он аморфный, не имеет спайности. Его трудно отнести к какой-либо группе, поэтому условно будем рассматривать его как простой гидроокисел в высокодисперсном состоянии. Условно в гидроокислах будет рассмотрен и ураносферит.

## УРАНАТЫ

Изучая студтит из Шварцвальда, ФРГ, К. Валента [Walenta K., 1974] нашел, что минерал является не карбонатом, а гидратированной перекисью  $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , которую, вероятно, можно рассматривать как уранат, например,  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{UO}_4\text{H}_2\text{O}$ , либо как одну из гидратированных модификаций перекиси урана. Минерал образует ассоциации с уранофаном, резерфордином и образовался, по-видимому, в слабощелочных или нейтральных условиях.

Природным уранатом можно считать кларкеит и, возможно, ториевый кюрит. Для кларкеита предложена формула  $(\text{Na}, \text{K})_{2-x} \times (\text{Ca}, \text{Pb})_x \text{U}_2\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  или несколько иной вариант ее  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Th}, \text{UO}_2)_2 \cdot (\text{O}, \text{H}_2\text{O})_7$  [Gruner J. W., 1954 г.; Frondel C., Meyzowitz R., 1956 г.], которые выражают представление о кларкеите как о твердом растворе ряда диуранатов натрия, кальция, свинца и тория. По отсутствию спайности, повышенной твердости (4—4,4), повышенной плотности (6,39) кларкеит сильно отличается от минералов уранила. Он изоструктурен с диуранатами натрия  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  и кальция  $\text{CaU}_2\text{O}_7$ . Очевидно, уранил в кларкеите как дискретная структурная единица отсутствует, минерал является диуранатом натрия, кальция, свинца и тория. Кларкеит встречается в пегматитах Индии и США, где он развивался по ураниниту в ассоциации с фурмарьеритом, вандендрисшеитом, уранофаном и другими минералами. В небольших количествах кларкеит обнаружен на месторождениях аридного района СССР. Он развивается в виде псевдоморфоз по настурану в ассоциации с кальцитом, гидроокислами и силикатами уранила, вульфенитом, церусситом, хризоколлой, гиалитом. Судя по ассоциациям, в которых кларкеит отмечается (гидроокислы и силикаты уранила, кальцит, гиалит, хризоколла), и по характеру выделения (замещения уранинита и настурана), минерал является, очевидно, гипергенным, образованным в слабощелочных условиях.

Ториевый кюрит [Гецева Р. В., Савельева К. В., 1956 г.], судя по отсутствию спайности и большой твердости, также является, вероятно, уранатом свинца и тория. Минерал найден в пегматитах вблизи поверхности как продукт замещения уранинита, он ассоциирует с кларкеитом и соддитом, образуясь при щелочном выветривании пегматитов.

Кроме описанных выше уранатов, имеются находки урансодержащих повеллита и вульфенита [Черников А. А. и др., 1960 г.; Копченова Е. В., Скворцова К. В., 1959 г.]. Все месторождения и рудопроявления, на которых встречены урансодержащие повеллит и

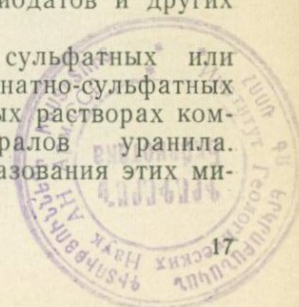
вульфенит и расположены в районах с сухим, жарким климатом, где развиты слабощелочные воды с рН 7,8—8,5. Содержание урана в повеллите небольшое ( $UO_3=0,69\%$ ). В вульфените концентрация  $UO_3$  изменяется от 2,55 до 11,63%, причем с увеличением урана эквивалентно уменьшается количество молибдена. На основании данных химического анализа, микроскопического и рентгеновского изучения ураносодержащих вульфенитов, автор пришел к выводу, что в слабощелочной обстановке, при высоком содержании в подземных водах урана, молибдена и свинца, образуется ураносодержащий вульфенит, в котором часть  $MoO_4^{2-}$  замещена  $UO_4^{2-}$ . Предположение А. Д. Дары и Г. А. Сидоренко [1968 г.; Сидоренко Г. А., 1978] о связи урана с аквакомплексом в синтетическом повеллите не может быть принято для объяснения форм вхождения урана в природные минералы ввиду отсутствия в их составе воды. Также мало оснований считать, что весь уран в вульфените обязан сорбции его слоистыми силикатами, так как количество последних, судя по химическим анализам, значительно ниже содержания урана в минерале.

#### МИНЕРАЛЫ УРАНИЛА

3688  
Многочисленная группа минералов уранила встречается главным образом в зоне окисления урановых месторождений. Известны также карнотитовые, отенитовые, парсонситовые, уранофановые и другие руды, в которых уран связан только или в основном с минералами уранила, при этом иногда они создают крупные запасы, как, например, карнотитовые руды в калькретах Австралии. Однако еще большее значение минералы уранила представляют как индикаторы, указывающие на возможность наличия более богатых первичных или переотложенных руд на глубине.

Минералы уранила образуются следующими основными путями:

- 1) в результате изменения на месте гипогенных минералов урана (IV и VI) с одновременной их гидратацией и привнесом различных анионов;
- 2) путем осаждения из растворов уранила такими осадителями как  $PO_4^{3-}$ ,  $V_2O_8^{6-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.;
- 3) сорбция уранил-иона или комплексных ионов его глинистыми минералами, окислами марганца, лимонитом и др. и последующая десорбция также приводят к образованию минералов уранила;
- 4) испарительная концентрация уранилсодержащих вод приводит к увеличению содержания урана и осадителей его в растворе и к осаждению сульфатов, карбонатов, молибдатов и других минералов уранила;
- 5) нейтрализация кислых ураносодержащих сульфатных или подкисление щелочных хлоридных и гидрокарбонатно-сульфатных вод приводит к разрушению устойчивых в водных растворах комплексных ионов и выпадению различных минералов уранила. Ниже будут рассмотрены основные условия образования этих минералов.



**Гидроокислы уранила.** Гидроокислы уранила наблюдаются как простые, так и сложные. Чаще всего они образуют псевдоморфозы по настурану или ураниниту с постепенным окислением четырехвалентного урана и его гидролизом. Гидроокислы развиваются в участках месторождений, где настуран или уранинит залегают в плотных породах, содержащих малое количество дисульфидов. Подземные воды, просачивающиеся через подобные участки, имеют гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-сульфатный, реже хлоридно-сульфатный или хлоридно-гидрокарбонатный состав и рН, близкий к 7. Эти условия благоприятны для гидролиза урана.

Наиболее часто в СССР отмечается ургит, значительные количества которого наблюдались на собственно настурановых месторождениях. Он развивается по настурану или гидронастурану и, в свою очередь, замещается другими гидроокислами и силикатами уранила, входя в состав гуммитовых прожилков. Гуммитовые оторочки и прожилки, развивающиеся по настурану или ураниниту, состоят, как правило, из смеси различных гидроокислов, часто силикатов уранила и других минералов, находящихся в скрытокристаллическом состоянии. Это обычно плотные образования, окраска их постепенно изменяется от ярко-оранжевой до желтой, зеленовато-желтой и соломенно-желтой. С другой стороны, минеральные виды гидроокислов уранила с точки зрения кристаллической структуры представляют собой определенные аналоги, что придает им очень сходные физические свойства. Поэтому во многих случаях очень трудно бывает выделить мономинеральные участки для диагностики. Наиболее часто на месторождениях СССР помимо ургита установлены кюрит, фурмарьерит, бильетит, беккерелит, вёлсендорфит и скупит.

Ургит чаще замещается оторочками, сложенными свинецсодержащими гидроокислами типа фурмарьерит-кюрита. Иногда кюрит или масюйит выделяются по гидронастурану и замещаются фурмарьеритом. Реже отмечаются случаи, когда гидронастуран переходит непосредственно в фурмарьерит. Очевидно, образование этих минералов зависит от количества свинца в настуране. Кюрит, более богатый свинцом минерал, сменяется фурмарьеритом. Это свидетельствует о том, что хотя в настуране, по которому развиваются гидроокислы урана, и содержатся повышенные количества свинца, последнего, вероятно, не хватает для образования только кюрита. По настурану, обедненному свинцом, выделяются только фурмарьерит или фурмарьерит с вёлсендорфитом, вандендрисшеитом, беккерелитом и др.

Беккерелит, как и кальцураноит, а также метакальцураноит, выделяется после свинцовых гидроокислов. Бильетит и баураноит образуются в тех же условиях, что и беккерелит или кальцураноит, но более редки ввиду меньшего кларка бария и меньшей его подвижности в гипергенных условиях по сравнению с кальцием. Медные гидроокислы — руболтит и ванденбрандеит — редки, потому что в собственно урановых рудах сульфиды меди обычно отсутствуют.

Мало характерны для гуммитовых прожилков месторождений СССР скупит и параскупит, которые довольно часто отмечаются на месторождениях Шинколовбе. Экспериментально установлено, что в присутствии свинца скупит превращается в кюрит и диуранит свинца; в присутствии меди скупит переходит в ванденбрандеит. В растворах, богатых  $\text{CO}_2$ , скупит быстро замещается резерфордином.

Замещения скупита сложными гидроокислами и другими минералами объясняются строением кристаллической структуры гидроокислов. Если расстояние между слоями  $\text{UO}_2\text{F}_2$  во фториде уранила равно 5,84 Å, а в  $\text{CaUO}_4$  5,85 Å, то в гидроокислах уранила расстояния между слоями  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  изменяются от 7,1 до 7,6 Å. Такое большое удаление слоев друг от друга позволяет легко размещаться между ними молекулам воды и таким катионам как  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др. Так же объясняются, по-видимому, хорошая растворимость скупита в подкисленной воде и замещение его различными минералами. Поэтому скупит встречается в плотных участках непосредственно вблизи настурана, где растворы богаты ураном и бедны другими растворимыми компонентами подземных вод. Содержание урана в водах таких участков достигает 1—2 г/л. При низком количестве  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  и других компонентов уран в них легко гидролизуеться.

Описывались случаи образования скупита и параскупита в близповерхностных условиях за счет отенита и фосфуранилита (фосфуранкальцилита) [Грицаенко Г. С. и др., 1959 г.; Черников А. А., 1962; Белова Л. Н., 1975; и др.]. В последние годы автор произвел детальное изучение некоторых образований, принимаемых ранее за параскупит и скупит. Во всех случаях они оказались тонкой смесью болтвудита, глинистых минералов и разностей фосфуранкальцилита, описанных автором совместно с Г. А. Сидоренко (1978).

Ураносферит, судя по ассоциациям с арсенатами уранала (вальпургитом, цейнеритом) и силикатами уранила, по условиям образования резко отличается от других гидроокислов уранила. Он выделяется после арсенатов уранила. По экспериментальным данным Г. И. Жильцовой, гидроокислы уранила наиболее устойчивы в слабокислых и нейтральных средах. А. Баптиста и др. [Baptista A. e. a., 1962] отмечают, что в растворе уранилнитрата и висмутнитрата при pH 5 выпадает желтый осадок. Когда pH раствора достиг 11, осадок стал оранжевым, что соответствует по цвету урансфериту. Эти авторы считают, что природный ураносферит, как и искусственно приготовленный материал, является уранатом, поэтому для ураносферита они предлагают формулу  $2[\text{Bi}(\text{OH})\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . По-видимому, необходимы дополнительные исследования, так как химический состав полученного А. Баптиста с соавторами материала не отличается от природного ураносферита, а на порошкограммах природного минерала и синтетического материала имеется много несопоставимых линий. На этом основании мы оставляем ураносферит в группе гидроокислов.

Компреньясит обнаружен только на месторождении Марньяк, Франция [Protas J., 1967 г.], совместно с беккерелитом и уранофаном как продукт изменения настурана. Условия образования его еще недостаточно ясны. Возможно, в участках его распространения, как и в местах развития рамоита и агриньерита, подземные воды были обогащены калием.

**Карбонаты уранила.** Среди карбонатов имеется один фторсульфат-карбонат уранила — шрекингерит, наиболее широко распространенный в природе, реже отмечаются либигит и андерсонит; другие минеральные виды обнаружены в крайне ограниченных количествах.

Резерфордин  $\text{UO}_2\text{CO}_3$   
 Шарпит  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 Жолюит  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 Метацеллерит  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 Гримзелит  $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 Сварцит  $\text{CaMg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 Либигит (ураноталит)  
 $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
 Виденманит  $\text{Pb}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

Целлерит  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 Фоглит  $\text{Ca}_2\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 Андерсонит  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 Бейлиит  $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   
 Раббитит  
 $\text{Mg}_3\text{Ca}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   
 Шрекингерит  $\text{Na}, \text{Ca}_3 \times$   
 $\times [(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3\text{SO}_4 \cdot \text{F}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Чаще всего карбонаты уранила, за исключением резерфордина, образуются в искусственных условиях в результате испарения гидрокарбонатных и сульфатно-гидрокарбонатных рудничных вод, отлагаясь на стенках горных выработок, в закладках отработанных блоков, а также в отвалах и штабелях руды. Если карбонаты формируются из гидрокарбонатно-сульфатных вод, они выделяются после сульфатов, что связано, очевидно, с лучшей устойчивостью карбонатного комплекса в растворе по сравнению с сульфатным.

На месторождениях, залегающих в известняках или силикатных породах, обогащенных карбонатами, при умеренном содержании сульфидов шрекингерит образуется в естественных условиях. В верхних горизонтах этих месторождений шрекингерит широко развит как в пределах рудных тел, так и во вмещающих породах на десятки метров в стороны от рудных тел. На глубине шрекингерит отлагается по трещинам известняков, содержащих урановые черни и настуран, и нередко замещается микрокристаллическими агрегатами либигита. Очевидно, шрекингерит образуется из сульфатно-гидрокарбонатных вод в период окисления сульфидов; когда воды приобретают существенно гидрокарбонатный состав, отлагается только либигит.

Шрекингерит широко развит в приповерхностных частях некоторых гидротермальных месторождений и рудопроявлений аридных районов (см. гл. 3 и 4). Уже описывались [Wyant D. G. e. a., 1956 г.; Пипирингос Г. Н., 1958 г.; Черников А. А., 1962] выделения его в интервале от поверхности до глубин 2,5—5 м. Шрекингерит в этих случаях формируется в самую последнюю стадию, иногда на некотором удалении от первоисточника. В среднегорном районе, например, он образует скопления в четвертичных делювиальных отложениях, смещаясь по склону от рудного тела на расстояние 1—2 м. В мелкогорных районах скопления шрекингери-

та удаляются от первоисточника иногда на расстояния до 100—150 м и более.

В США описаны селитроподобные залежи шрекингерита [Пипирингос Г. Н., 1958 г.]. Они развиты в аллювии и в верхней части подстилающей свиты среднего эоцена южной оконечности грабена. Грунтовые воды находятся здесь под гидростатическим напором с запада, севера и востока. Считается, что залежи образовались у поверхности путем испарения урансодержащих вод, поднимающихся к поверхности в результате капиллярных сил и гидростатического давления. Источником урана явились туфогенные песчаники среднемиоценовой формации Браукс Нарк, выходящие на поверхность менее чем в миле от шрекингеритовых месторождений.

На эпигенетических месторождениях, залегающих в меловых терригенных отложениях, карбонат уранила типа либигита в ассоциации с силикатами уранила являются главными урановыми минералами рудных тел, приуроченных к четвертичным суглинкам. Четвертичные образования в пределах большей части рудного поля залегают на меловых отложениях, однако в некоторых местах в основании их развиты карбонатные отложения (кальклеты). Урановое оруденение в случае пространственного совмещения с такими отложениями выделяется после калькретов, иногда проникая лишь в их верхние части. Значительные количества либигита отмечались в низах зоны окисления урано-ванадиевых месторождений, залегающих в известняках.

В США описано формирование андерсонита и бейлиита в естественных условиях [Fronde! C, 1958]. На руднике Атомик Кинг 2 в шт. Юта андерсонит образовывал относительно мощные корки и прожилки и обрабатывался как руда. Бейлиит встречен в ограниченных количествах на месторождениях Хилсайд (шт. Аризона, США) [Axelrod J. M. e. a., 1951 г.], Хайдит и Азенгур, Франция [Chervet J., 1960]. Редко и в небольших количествах он отмечается в СССР. Минерал развивается в виде корочек совместно с андерсонитом, шрекингеритом и сварцитом. Еще реже обнаруживаются раббиттит и сварцит. Все эти минералы выделяются на поздней стадии развития зоны окисления в местах циркуляции магниевых или кальциево-магниевых вод или в результате испарения рудничных вод после проходки горных выработок.

Фоглит яхимовский и среднеазиатский встречены в незначительных количествах и изучены очень слабо. Яхимовский фоглит образуется совместно с ураноталлитом как продукт изменения настурана в Яхимстали.

Гримзелит и виденманит описаны соответственно из жил в гранодиоритах района Гримзеля в Швейцарии и из рудника Мензеншванд в Шварцвальде, ФРГ [Walenta K., 1972 г., 1976 г.]. Гримзелит ассоциирует с шрекингеритом и другими карбонатами уранила, виденманит — с церусситом, развивающимся по галениту в пустотах кварца.

Целлерит — единственный представитель дикарбонатов уранила, сформированных в результате окисления урановых руд [Cole-

map R. e. a., 1966 г.]. Минерал отлагается после либигита, часто в ассоциации с гипсом, лимонитом и частично окисленными сульфидами, в скоплениях скупита, метаотенита, уранофана. В интенсивно окисленных рудах совместно с целлеритом встречается уран-содержащий опал. Считают, что целлерит образуется при давлении  $\text{CO}_2$  больше атмосферного и  $\text{pH} > 7$ .

Шарпит и жолиотит обнаружены в очень небольших количествах. Они отличаются от резерфордина и между собой только по степени гидратации. Шарпит отмечается в небольших количествах на собственно урановых и урано-ванадиевых месторождениях СССР, а за рубежом — в Шинколовбе (Заир), Крут и Брюжо (Франция) [Chervet J., 1960], в виде корочек на кюрите, беккерелите, масюите или в виде тонких волокон в гуммите. Жолиотит описан из месторождения Мензеншванда в Шварцвальде, ФРГ [Walenta K., 1976 г.]. Он выделяется по бильетиту и, в свою очередь, обрастает студитом. Судя по ассоциациям, шарпит и жолиотит являются первыми гипергенными минералами, образованными на месте залегания первичных урановых минералов при низком содержании  $\text{CO}_2$  в просачивающихся подземных водах.

Резерфордин очень редок. В СССР находки его отмечались в единичных случаях в некоторых окварцованных участках руд, почти лишенных сульфидов. Минерал развивается в ассоциации со скупитом. За рубежом он встречен в пегматитах Танганьики, в Шинколовбе и других местах [Vaes I. F., Guillemin C., 1959]. Термодинамические расчеты и опытные данные по формированию карбонатов уранила не полностью согласуются. Так, расчеты, проведенные А. А. Дроздовской и Ю. П. Мельник [1967 г.], показывают, что монокарбонат уранила устойчив только при высоких значениях  $p_{\text{CO}_2} > 10^{+0,8}$  бар<sup>1</sup>. Минимальное значение активности урана, необходимое для выделения  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ , составляет  $10^{-4,84}$  г/ион/л. С увеличением  $p_{\text{CO}_2}$  и [U] устойчивость  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  увеличивается. По данным Г. Б. Наумова, минимальные значения  $p_{\text{CO}_2}$  и [U], необходимые для образования  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ , составляют соответственно  $\sim 10^{-1}$  бар и  $10^{-2,9}$  моль/л. Из данных И. И. Липилиной [1959] также вытекает, что монокарбонат выделяется из растворов при низком  $p_{\text{CO}_2}$ ; при молярных отношениях  $\text{UO}_2^{2+} : \text{CO}_3^{2-}$ , равных 1 : 2, выпадает и дикарбонат уранила.

Все эти, хотя и неоднородные, данные говорят о том, что условия образования монокарбоната и дикарбоната уранила весьма ограничены, поэтому в природе они отмечаются очень редко. Наиболее развиты трикарбонаты уранила, так как поля их существования в твердом состоянии значительно более широкие. Это хорошо иллюстрируется диаграммами зависимости устойчивости  $\text{U}_3\text{O}_8$  от pH, Eh,  $p_{\text{CO}_2}$  и устойчивости  $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от pH,  $p_{\text{CO}_2}$  и  $\Sigma[\text{U}]$  в водах, приведенные А. А. Дроздовской и Ю. П. Мельник [1967 г.].

**Сульфаты уранила** встречаются в зоне окисления урановых месторождений в незначительных количествах. По химическому сос-

<sup>1</sup> Здесь и далее 1 бар = 0,1 МПа.

таву среди них выделяются две подгруппы. Сульфаты уранила образуются довольно редко в виде новообразований на стенках горных выработок или на штабелях руд и рудных отвалов урано-сульфидных месторождений.

Уранопилит  $[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 Циппеит  $\text{A}_x[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$   
 где  $\text{A} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$  (при  $x=4; y=4$ ),  
 или  $\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$  (при  $x=2,$   
 $y=6$ )

Иоганнит  $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2] \times$   
 $\times 6\text{H}_2\text{O}$

Ураконит  $[(\text{UO}_2)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
 $\beta$ -уранопилит  $[(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4) \times$   
 $\times (\text{OH})_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

За рубежом они обнаружены в виде новообразований в Яхимстале [Novaček R., 1935 г., 1941 г.], в рудниках Хэппи Джек и Уайт Каньон в шт. Юта, США [Trites A. F., Chew R. T., 1955 г. и др.], в СССР — на урано-сульфидных месторождениях, обогащенных дисульфидами. В процессе окисления руд, обогащенных сульфидами тяжелых металлов, сульфатный ион образует комплексные ионы с уранилом. Хотя эти ионы не так устойчивы, как карбонатные, тем не менее в слабокислой среде они достаточно прочны, чтобы значительно увеличить растворимость урана.

Константы диссоциации реакции  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  при комнатной температуре  $7 \cdot 10^{-4}$  [Brown R. D., 1954 г.]. Это указывает на то, что раствор уранилсульфата в дистиллированной воде помимо уранилсульфатных комплексов будет иметь несколько процентов иона уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). При значительном избытке сульфата в растворе, что наблюдается в природных водах, омывающих рудные тела, обогащенные сульфидами, процентное количество урана в форме уранила резко уменьшается (см. гл. 2 и 4). Таким образом создаются условия, благоприятные для миграции урана из зоны окисления.

Уранил-сульфатные ионы легко размещаются в структуре воды, а поскольку они входят в состав минералов как дискретные единицы, все сульфаты уранила легко растворимы и образуются в естественных условиях, по-видимому, только благодаря испарительной концентрации.

**Селениты и теллуриды уранила.** Все селениты, описанные с 1965 г., обнаружены в зоне окисления медно-кобальтового месторождения Мусонай в Катанге (Заир) [Cesbron F. e. a., 1965 г., 1968 г., 1969 г., 1971 г.; Pierrot R. e. a., 1965 г.], первичные руды которого обогащены селеном.

Шмиттерит  $\text{UO}_2\text{TeO}_3(\text{UTeO}_5)$   
 Гийеминит  $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_4] \times$   
 $\times 3\text{H}_2\text{O}$

Моктесумит  $\text{Pb}[(\text{UO}_2)(\text{TeO}_3)_2] \times$   
 $\times (\text{PbUTeO}_8)$

Мартозит  $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_4] \times$   
 $\times (\text{OH}_2) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Дерриксит  $\text{Cu}_4[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Демесмекерит  $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6] \times$   
 $\times (\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Клиффордит  $\text{UO}_2\text{Te}_3\text{O}_7, (\text{UTe}_3\text{O}_9)$

Теллуриды встречены в зоне окисления золото-теллуридных месторождений рудного поля Моктесумы, шт. Сонора в Мексике [Gaines R. V., 1965 г., 1969 г., 1971 г.; Fischer R. e. a., 1970 г.]. Минералы ассоциируют с лимонитом, эммонситом, цинковым теллури-

том, баритом и пиритом. Шмиттерит открыт кроме того в музейных образцах уранинита из Шинколобве (Заир) [Deliens M., Piret P., 1976 г.]. Отнесение всех теллуридов к минералам уранила не бесспорно. Условия образования их слабо изучены.

**Фосфаты и арсенаты уранила** представляют собой самые большие группы минералов уранила. Выделяется пять изоструктурных групп, наибольшая из них — группа отенита и ураноспинита.

#### Группа отенита

Водородный отенит $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Анколект $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Натроотенит $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Метасалейт $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times$ $\times (6-8)\text{H}_2\text{O}$
Салейт $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Метаотенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times$ $\times (8-6)\text{H}_2\text{O}$
Отенит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (12-8)\text{H}_2\text{O}$	Метаторбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times$ $\times (8-6)\text{H}_2\text{O}$
Торбернит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (12-8)\text{H}_2\text{O}$	Метаураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times$ $\times (8-6)\text{H}_2\text{O}$
Ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Ураношпатит $(\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{Al}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \times$ $\times 38\text{H}_2\text{O}$	Пржевальскит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Сабугалит $(\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{Al}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Метабассетит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times$ $\times (8-6)\text{H}_2\text{O}$
Метаурамфит $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ранункулит $\text{Al}(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \times$ $\times (\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Тридголдит $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Фосфуранилит (фосфатный аналог трёгерита) $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Метанатроотенит $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times$ $\times 8\text{H}_2\text{O}$	

#### Группа ураноспинита

Водородный ураноспинит $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Метаабернотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \times$ $\times 8\text{H}_2\text{O}$
Метанатроураноспинит $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Новачекит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \times$ $\times (12-10)\text{H}_2\text{O}$
Метановачекит $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \times$ $\times (8-4)\text{H}_2\text{O}$	Ураноспинит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Метаураноспинит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \times$ $\times (8-6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Цейнерит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Хейнрихит (зандбергерит) $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (12-10)\text{H}_2\text{O}$	Лодевит $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \times$ $\times (12-10)\text{H}_2\text{O}$
Металодевит $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \times$ $\times (18-10)\text{H}_2\text{O}$	Арсенураношпатит $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}(\text{UO}_2)_4 \times$ $\times (\text{AsO}_4)_4 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$
Метацейнерит $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Паулит $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}(\text{UO}_2)_4(\text{AsO}_4)_4 \times$ $\times 15\text{H}_2\text{O}$
Метахейнрихит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Калерит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Метапаулит $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}(\text{UO}_2)_4(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Метакалерит $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Метакирхеймерит $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Трёгерит $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Для минералов этой группы характерно наличие соответственно уранилфосфатных и ураниларсенатных слоев с бесконечным развитием. Между слоями располагаются катионы и молекулы воды. Расстояния между слоями в минералах группы отенита — ураноспинита изменяются в широких пределах, поэтому понятна та легкость, с которой происходят катионный и анионный обмен и явление цеолитной дегидратации, наблюдаемое у минералов этой группы. Значительно более трудная растворимость фосфатов и арсенатов уранила по сравнению с карбонатами и сульфатами уранила объясняется тем, что, в отличие от последних, у фосфатов и арсенатов наблюдаются не дискретные ураниланионные

комплексы, а бесконечно развитые ураниланионные слои. В большинстве так называемых полностью гидратированных минералов группы отенита — ураноспинита количество молекул воды изменяется от 10 до 12 на  $[(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_2]^{2+}$ , а в ураношпатите и арсенураношпатите до 20, однако есть основание считать, что встречаются другие слюдки и с более высокими содержаниями, чем  $12\text{H}_2\text{O}$ .

Экспериментально показано, что все исследованные фосфаты и арсенаты уранила группы отенита — ураноспинита образуются и существуют в определенных условиях в виде полностью гидратированных форм. В атмосферных условиях при нормальной температуре происходит потеря воды и переход минерала в метаформу. У всех слюдок можно предполагать существование трех форм, отличающихся по содержанию воды: 1) полноводные с 10—16 до 20 молекулами воды; 2) метаформа I с 8—6 молекулами воды; 3) метаформа II с 4—2 молекулами воды.

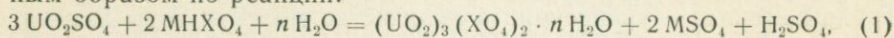
В природе наиболее широко распространены фосфаты по сравнению с арсенатами уранила. Фосфаты уранила в аридных районах обычно наблюдаются в зонах окисления таких месторождений, первичные руды которых обогащены дисульфидами. Окисление дисульфидов способствует выщелачиванию подземными водами фосфора из вмещающих пород. В этих случаях воды, просачивающиеся через рудные тела в нижней части зоны окисления, имеют сульфатный и гидрокарбонатно-сульфатный или хлоридно-сульфатный состав и кислотную реакцию. В гумидных районах, где подпочвенные воды насыщены гуминовыми кислотами, фосфаты уранила в близповерхностных горизонтах развиваются по всем типам урановых руд (см. гл. 4, пример IV и др.).

Арсенаты уранила распространены в зонах окисления таких урановых месторождений, первичные руды которых содержат арсениды, мышьяксодержащий пирит или самородный мышьяк. Подземные воды, просачивающиеся через окисляющиеся рудные тела, могут быть кислыми или слабощелочными сульфатными, хлоридными или гидрокарбонатными, так как присутствие арсенидов и особенно самородного мышьяка в первичных рудах не изменяет состав подземных вод зоны гипергенеза, а наиболее благоприятные условия для отложения арсенатов уранила — щелочные среды (см. гл. 2).

В зонах окисления урановых месторождений СССР широко распространены и характеризуются большим разнообразием фосфаты и арсенаты уранила. На одних месторождениях развиты и фосфаты, и арсенаты уранила, на других — только фосфаты, реже отмечаются месторождения, в зоне окисления которых наблюдаются только арсенаты уранила. Наличие той или иной анионной группы минералов в зоне окисления объясняется главным образом соотношением дисульфидов и арсенидов в окисляющихся рудах (см. гл. 4).

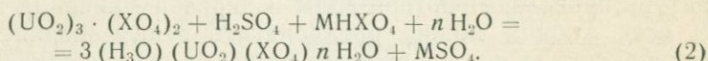
Формирование тех или иных минеральных видов группы зависит от физико-химических условий зоны окисления. Фосфуранилит и трегерит — минералы состава  $(\text{UO}_2)_3(\text{XO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — образуются

из вод, в которых ион уранила преобладает над ионами  $\text{XO}_4$  главным образом по реакции:



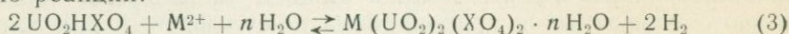
где  $\text{M}—\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pb}$  и др., а  $\text{X}—\text{P}$  или  $\text{As}$ . Такие условия создаются в слабопроницаемых участках около выделений первичных урановых минералов в начальной стадии их окисления.

Минералы состава  $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (водородный отенит и водородный ураноспинит) выделяются из кислых растворов, в которых отношение  $\text{XO}_4$  и  $\text{UO}_2$  около единицы или ниже ее, по реакции:

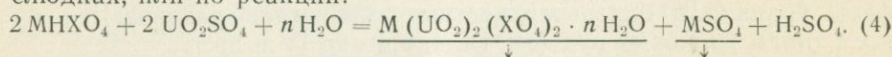


Такие условия создаются на урановых месторождениях, обогащенных дисульфидами, в участках непосредственного развития неокисленных урановых минералов и сульфидов, очевидно, близко от поверхности, где циркулируют слабоминерализованные воды.

И, наконец, минералы состава  $\text{M}(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (остальные члены группы отенита) выделяются из слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворов с отношением  $\text{XO}_4^{3+}$  к  $\text{UO}_2^{2+}$ , равным единице или больше нее. Процесс образования их происходит по реакции:



путем замещения водорода в ранее образовавшихся водородных слюдках, или по реакции:



Медьсодержащие слюдки, торбернит, цейнерит и их метаформы, иногда в виде хорошо оформленных кристаллов широко развиты на месторождениях, руды которых содержат медные сульфиды и арсениды. В СССР наибольшее количество их отмечается на ряде урано-сульфидных месторождений. Если сульфиды меди в рудах встречаются в небольших количествах или распределены неравномерно, торбернит и цейнерит встречаются только в местах развития сульфидов меди, а в стороне от них образуются слюдки, в катионной части которых могут быть другие элементы —  $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ba}, \text{Al}$  и др. Наиболее широко распространенными из них являются отенит, ураноспинит и их метаформы. Отенит или ураноспинит, либо оба минерала, встречаются практически на всех месторождениях СССР и за рубежом со слюдковой или силикатно-гидроокисно-слюдковой зоной окисления. Они выделяются часто в виде хорошо оформленных кристаллов, либо в виде корочек, состоящих из мелких пластинок. Широкое развитие отенита и ураноспинита объясняется тем, что в водах, циркулирующих в верхней части зоны гипергенеза, чаще всего кальций преобладает над другими катионами. Тем не менее отмечаются случаи, когда на месторождениях (например, Шинколовбе) с хорошо проявленной зоной окисления, в которой распространены разнообразные фосфаты уранила, отенит не обнаружен.

На месторождении Шинколобве широко распространенным минералом является салент, а отенит отсутствует. Это объясняется тем, что месторождение Шинколобве залегает в породах, обогащенных магнием (доломитовые сланцы), а в жильной массе руд развиты доломит и магнезит. На других месторождениях магниевые слюдки (салент, новачекит и их метаформы) распространены ограниченно и развиты в местах циркуляции вод, обогащенных магнием. Чаще такие воды формируются за счет разрушения магниевых карбонатов (анкерит, доломит), реже — хлорита.

Бариевые слюдки, ураноцирцит, хейнрихит и их метаформы в значительных количествах отмечались на месторождениях, обогащенных барием с умеренным количеством сульфидов в первичных рудах. Ураноцирцит, например, широко распространен в браннеритовых месторождениях в районах развития многолетней мерзлоты. Хейнрихит развит на собственно урановых и урано-мышьяковых месторождениях гумидных районов, которые характеризуются низким содержанием дисульфидов; зоны окисления образуются в основном в гидрокарбонатной слабо кислой (за счет гуминовых кислот) обстановке, где барий обладает некоторой подвижностью. На месторождениях, руды которых содержат значительные количества барита и дисульфидов, бариевых уранилфосфатов и ураниларсенатов не встречено, так как в этих случаях руды окисляются в сульфатной среде (см. гл. 4, примеры V и VII), в которой барий мало подвижен.

Метанатроотенит и метанатроураноспинит значительно распространены в пустынных районах, где циркулируют воды, в составе которых натрий резко преобладает над другими катионами.

Метабассетит, метакалерит и калерит распространены ограниченно. Минералы часто находятся в ассоциации со скородитом, ярозитом и образуются в сульфатно-кислых условиях, когда  $\text{Fe}^{2+}$  имеет значительную подвижность. Известно, что с повышением  $\text{pH Fe}^{2+}$  легко гидролизуются;  $\text{pH}$  подземных вод в участках образования бассетита и калерита обычно изменяется от 4 до 6,4.

Сабугалит, ураношпатит, арсенураношпатит, метапаулит и паулит также ограниченно распространены главным образом из-за слабой подвижности  $\text{Al}^{3+}$ . В СССР сабугалит в заметных количествах встречался в окисленных рудах, залегающих в сильно каолинизированных гранитах, подпочвенные воды которых обогащены органическими кислотами и имеют  $\text{pH}$  5—4,5. Очевидно, алюминиевые фосфаты и арсенаты формируются только из кислых вод, так как  $\text{Al}^{3+}$  легко гидролизуются при сравнительно низких  $\text{pH}$ , поэтому в нейтральных и щелочных водах он слабо подвижен и в катионной форме находится только в кислых водах.

Пржевальскит ассоциирует с отенитом или с метагаллуазитом, каолинитом и гидроокислами марганца. Судя по ассоциациям, он образуется в слабокислых условиях при высоком содержании свинца в урановых рудах. Синтезирован минерал при  $\text{pH}$  4,2. Метаурамфит формируется в зоне окисления урано-угольных месторождений, откуда он и был впервые описан З. А. Некрасовой. Ан-

колеит (метаанколеит) и метаабернотит в СССР не обнаружены. Анколеит встречен в Уганде и Зимбабве [Gallager M. J., Atkin D., 1966 г.], а метаабернотит — в Темпл-Маунтин, США [Thompson M. E. e. a., 1956 г.]. Минералы, по-видимому, выделяются из растворов, обогащенных калием. Лодевит найден только во Франции и образуется при окислении урановых руд, обогащенных цинком.

Около поверхности часто наблюдались случаи замещения фосфатов группы отенита фосфуранкальцилитом, арсенатов — арсенуранилитом. Возможно, бóльшая часть минералов групп ренардита — арсенуранилита и девиндтита — хюгелита образуется в близповерхностных условиях путем замещения минералов типа отенита — ураноспинита. Синтетически фосфуранкальцилит (фосфуранилит, по старой терминологии) был также получен из отенита путем воздействия на него ацетатом кальция и ацетатом уранила.

Группы ренардита, девиндтита, парсонсита и кокоиноита	
Бергенит $Ba(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$	Фосфуранкальцилит $Ca(UO_2)_7(PO_4)_4 \times$
Кивуит $(Th, Ca, Pb)(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_6 \times$	$\times OH_4 \cdot 9H_2O$
	Девиндтит $Pb_3(UO_2)_6(PO_4)_4(OH)_6 \times$
	$\times 6H_2O$
Фуралюмит $Al_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 10H_2O$	Псевдоотенит $(H_3O)_2Ca(UO_2)(PO_4)_2 \times$
Упалит $Al(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_3$	$\times 2,5H_2O$
Na, K, Sr — фосфуранкальцилит $(Ca, Na_2, K_2, Sr)_3(UO_2)_6(PO_4)_4(OH)_6 \times$	Кокониноит
$\times (10-9)H_2O$	$Fe_2Al_2(UO_2)_2(PO_4)_4(SO_4) \cdot (OH)_2 \times$
Дюмонтит $Pb_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$	$\times 20H_2O$
Парсонсит $Pb_2(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Фуркалит $Ca_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_4 \times$
Ренардит $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$	$\times 4H_2O$
Фосфат уранила и магния	
$Mg(UO_2)_4 \cdot (PO_4)_2 \cdot (OH)_4 \cdot nH_2O?$	

Группы арсенуранилита, хюгелита, хелимондита

Арсенуранилит $Ca(UO_2)_4(AsO_4)_2(OH)_4 \times$	Хюгелит $Pb_2(UO_2)_3(AsO_4)_2(OH)_4 \times$
$\times 6H_2O$	$\times 3H_2O$
Хелимондит $Pb_2(UO_2)(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Вальпургит $(BiO)_4(UO_2)(AsO_4)_2 \cdot 9H_2O$

Замещение в близповерхностных условиях минералов типа отенита несколькими разновидностями фосфуранкальцилита наблюдалось неоднократно [Черников А. А., Сидоренко Г. А., 1978] на рудопроявлениях в аридных районах, где циркулируют слабощелочные слабоминерализованные воды с рН 7,5—8,5.

Ренардит встречается значительно реже фосфуранкальцилитов, хотя на некоторых месторождениях, богатых свинцом, он отмечается в заметных количествах. Минерал развивается по отениту, часто замещая последний по спайности. За рубежом ренардит наиболее широко распространен во Франции. На месторождении Грюри он совместно с парсонситом является одним из основных урановых минералов в рудах, развитых от поверхности до глубины 15 м. В Бигей около Лашо ренардит отмечается у поверхности в виде псевдоморфоз по торберниту и отениту [Chervet J., 1960].

Бергенит, фуркалит, фуралюмит, упалит, фосфат урана и магния и кивуит, недавно открытые, встречаются в ограниченных ко-

личествах. Бергенит, очевидно, образуется при замещении ураноцирцита. Условия образования фуркалита, фуралюмита, упалита, фосфата урана и магна, кивуита, так же как ранункулита, мало изучены.

Минералы группы парсонсит — хелимондит развиты ограниченно. Из них наиболее распространен парсонсит. В СССР он отмечался в ограниченных количествах; незначительно распространен также на месторождении Шинколобве, где он выделяется раньше ренардита на торберните. Имеются находки минерала в Вёлсендорфе (Бавария), Рачл Майн (США), однако только во Франции описано несколько месторождений (Лашо), где главным минералом руд является парсонсит [Pouhpon A., Mozeau M., 1955 г.]. На этих месторождениях минерал находится в трещинах и пустотах дымчатого кварца. Пустоты обычно выполнены опаловидным кварцем, церусситом, пироморфитом, парсонситом, лимонитом, окислами марганца. Иногда здесь же отлагаются торбернит, отенит, ренардит, казолит.

С глубиной количество урановых минералов уменьшается, и настуран во вскрытой части месторождения не обнаружен. Поэтому считают, что минералы уранила отложились восходящими кислородсодержащими гидротермальными растворами [Pouhpon A., Moreau M., 1955 г.; Chervet J., 1960]. Однако сугубо гипергенную ассоциацию минералов уранила, характер выделений, типичный для зоны гипергенеза, можно рассматривать как свидетельство образования этих минералов уранила в результате окисления настурановых руд. В районе Лашо и в соседнем районе Буа Нуар со сходным составом зоны окисления широко распространен на глубине настуран. Гипергенное образование торбернита, парсонсита и отенита на этих месторождениях те же авторы не ставят под сомнение.

Другие минералы парсонсит-хелимондитовой группы — псевдоотенит, хелимондит и вальпургит — встречаются крайне редко. Вальпургит в ассоциации с трегеритом, цейнеритом, ураноцирцитом, торбернитом и ураноспинитом встречен в жиле Вальпургис в Яхимстале [Weisbache A., 1877 г.; Evans H. T., 1950 г.; Walenta K., 1965 г.]. Он формируется за счет окисления урановых руд, содержащих арсениды и висмутовую минерализацию. Хелимондит описан из рудника Михаэль (ФРГ) [Walenta K., 1965 г.], где он образуется в зоне окисления руд, обогащенных сульфидами и самородным мышьяком. Псевдоотенит обнаружен в незначительных количествах в трещинах альбит-акмитовых жил в ассоциации с оксониевым пирохлором, кальцитом, лимонитом, иногда апатитом в экзоконтактовой зоне массива ультраосновных-щелочных пород Северной Карелии [Сергеев А. С., 1964 г.]. Он образуется, по-видимому, из растворов, обедненных ураном.

Коконионт открыт в зоне окисления ряда месторождений штатов Юта, Аризона и Вайоминг в США [Young E. J. e. a., 1966 г.]. Он отмечается в песчаниках, где ассоциирует с гипсом, ярозитом и др. Минерал возникает, очевидно, в кислых сульфатных условиях,

когда приобретают подвижность железо и алюминий. В СССР он, возможно, встречался в зоне окисления урано-фосфорных руд, залегающих в глинах. Близки к ним, очевидно, условия образования недавно открытого в КНР ксиангянгита (xiangjiangite).

**Ванадаты уранила** образуют значительные скопления в экзогенных образованиях и в зонах окисления месторождений, содержащих ванадий. В СССР они развиты на урановых месторождениях в нефтеносных карбонатных породах и реже в калькретах. За рубежом минералы широко распространены на месторождениях плато Колорадо, частично в западной части шт. Юта и особенно в известняках Тодилто, в Нью-Мексико, на месторождении Мунана в Габоне, в калькретах Йилири, Зап. Австралия и др. Все эти месторождения залегают в осадочных породах. В месторождениях, связанных с изверженными породами, ванадаты уранила встречаются реже. В СССР они отмечаются на некоторых молибден-урановых и золото-титан-урановых месторождениях, за рубежом — в зоне окисления месторождений Радий-Хилл (Южная Австралия), в районе оз. Биверлодж (Канада), в жиле Шабанет (Франция).

Наиболее широко в природе распространены карнотит и тюямунит.

Вануранилит $(\text{H}_2\text{O})_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Стрелкинит $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 5,7\text{H}_2\text{O}$
Карнотит $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Тюямунит $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Метатюямунит $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Сенжьерит $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Pb-франсвиллит $(\text{Ba}, \text{Pb})[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \times$ $\times 5\text{H}_2\text{O}$	Франсвиллит $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Метавануранилит $\text{Al}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})] \times$ $\times 8\text{H}_2\text{O}$	Вануранилит $\text{Al}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8(\text{OH})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Кьюрениит $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ферганит $[(\text{UO}_2)_3\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Уванит $[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_6\text{O}_{17}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}]$	Раувит $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Карнотит иногда образует крупные запасы руд в калькретах. В зоне окисления одних месторождений преобладает карнотит, в других — тюямунит. В СССР в нефтеносных карбонатных породах распространен в основном тюямунит. В США карнотит преимущественно развит в окисленных рудах Ураванского минерального пояса [Weeks A. D. e. a., 1959 г.]. Очевидно, в месторождениях, приуроченных к известнякам или песчаникам, содержащим значительные количества кальция, тюямунит преобладает над карнотитом. Известно, что при равных концентрациях калия и кальция в растворе равновесие сильно смещено в сторону образования карнотита. Это связано с тем, что калий, обладая большим размером иона по сравнению с кальцием, более прочно связывает уранилванадатные листы. Разницей в величине ионов, по-видимому, объясняется и то, что в отличие от фосфатов и арсенатов уранила в природе редко встречаются медный и натриевый ванадат, не обнаружен еще магниевый вид.

Сенжьерит в небольших количествах встречен только в Верхней Катанге, Сахаре и Марокко [Vaes J. F., Guillemin, 1959; Chervet J., 1960]. Стрелкинит найден в палеозойских углесто-глинистых сланцах, в эффузивах, песчаниках и известняках в ме-

стах развития подземных вод натриевого состава почти без кальция [Алексеева М. А., Черников А. А. и др., 1974 г.].

Подземные воды ванадиево-урановых месторождений часто содержат значительно больше натрия (иногда магния), чем кальция, и тем более калия (см. гл. 2). Вместе с тем чаще формируются калиевые и кальциевые ванадаты, но не натриевые и магниевые.

В фосфатах и арсенатах уранила катионы располагаются между электронейтральными кислородами уранила, расстояния между ураниланионными листами изменяются в широких пределах, поэтому образуются минералы с катионами различного ионного радиуса — и крупного, и малого размера. В ванадатах уранилванадатные листы имеют более сложное строение, расстояния между листами так же широко, как в фосфатах и арсенатах, не варьируют. Катионы с малыми ионными радиусами (Сu, Mg и др.) не могут связывать уранилванадатные листы с такой эффективностью, как катионы с крупными радиусами, например калий, барий, свинец, кальций. Здесь напрашивается некоторая аналогия с силикатами уранила типа уранофана, для которых минералы с малыми размерами катиона, например  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , также либо не обнаружены, либо редко встречаются. В некоторых ванадиево-урановых месторождениях, например Холидей или Уайт-Каньон (США) [Изохансен Я. В., 1956 г.; Фишер Р. П., 1956 г.], широко распространены медные сульфиды, однако при окислении образуются карнотит, тюямунит, уранофан, складовскит, торбернит, хризоколла и другие, но не сенджерит и купроскладовскит.

Франсвиллит и свинцовый франсвиллит встречаются локально ввиду малой подвижности бария и свинца в зоне гипергенеза. В ванадиево-урановых рудах, значительно обогащенных барием и свинцом, они создают значительные скопления. Большие количества свинцового франсвиллита обнаружены в зоне окисления месторождения Мунана (Габон) в ассоциации с вануралитом, ванадинитом и др. Франсвиллит, не содержащий свинца, встречен в месторождениях Сент Пьер (Франция) и Агаде (Сахара) [Chervet J., 1960], а свинцовый франсвиллит — в известняках Зимбабве [Gallagher M. J., Atkin D., 1966 г.].

Вануралит, кюрьенит и вануранилит открыты недавно и условия их образования изучены слабо. Вануралит и кюрьенит найдены на месторождении Мунана в заметных количествах в тех же ассоциациях, что и франсвиллит, с которым они образуют иногда тесные ассоциации [Branche P. G. e. a., 1963 г.; Cesbron F., Morin N., 1968 г.]. Вануранилит описан из зоны окисления селено-уранового месторождения [Бурьянова Е. З. и др., 1965 г.]. Он выделяется в виде тонких налетов и корочек по трещинам в песчаниках и сопровождается уранофаном и содитом.

Ферганит, уванит и раувит встречаются локально и изучены слабо. В СССР из этих минералов обнаружен только ферганит в карстовых пустотах известняков. Он описан также из зоны окисления месторождений плато Колорадо в США. Раувит — более

широко распространенный минерал. Он обнаружен на многих месторождениях США и образуется при начальном окислении ванадий-урановых руд [Weeks A. D. e. a, 1959 г.].

Экспериментальными исследованиями и природными наблюдениями выявлено, что карнотит легче образуется в интервале повышенных рН — от 7 до 9. Раувит формируется при более кислых условиях. Установлено также [Морачевский Ю. В., Беляев Л. И., 1956 г.], что рН раствора, содержащего уран и ванадий, падает в процессе взаимодействия этих элементов, и прирост концентрации водородных ионов в конце реакции соответствует количеству прореагировавших ионов урана и ванадия, независимо от концентраций реагирующих веществ. Таким образом, наиболее благоприятны для существования уранилванадатов умеренно-кислые и щелочные условия. Широкое распространение в природе минералов типа тюамунита объясняется тем, что природные воды большей частью содержат уран и ванадий в концентрациях менее  $n \cdot 10^{-5}$  —  $л \cdot 10^{-4}$  г/моль/л, при которых независимо от соотношения элементов в растворе, образуются соединения с отношением  $V : U = 1 : 1$ , и только локально, в участках распространения вод с более высоким содержанием урана и ванадия, очевидно в местах перехода от зоны первичных руд к зоне окисления, возникают ферганит, уванит и раувит с соотношениями  $V : U >$  или  $< 1 : 1$ , в зависимости от отношения  $V$  к  $U$  в растворе.

**Силикаты уранила** по отношению  $U : Si$  можно разделить на три группы минералов [Сидоренко Г. А., 1978; Черников А. А., Сидоренко Г. А., 1978].

- 1) Группа соддиита с отношением  $U : Si > 1$ ;
- 2) группа уранофана с отношением  $U : Si = 1$ ;
- 3) группа урсилита — уиксита с отношением  $U : Si < 1$ . Свойства и условия образования их подробно рассматривались в вышеприведенных работах, поэтому здесь остановимся только на основных моментах.

#### Группа соддиита

Соддиит $[(UO_2)_5(SiO_4)_2(OH)_2] \cdot 5H_2O$	Синтетические аналоги $[(UO_2)_4(SiO_4) \cdot (OH)_4] \cdot 5H_2O$ и $[(UO_2)_2(SiO_4)] \cdot 2H_2O$
---	--

#### Группа уранофана

Уранофан $Ca[UO_2SiO_3OH]_2 \cdot 5H_2O$	Бариевый уранофан $Ba[UO_2SiO_4] \cdot H_2O$
Купроскладовскит $Cu[UO_2SiO_3OH]_2 \times$ $\times 5H_2O$	$\beta$ -уранотил $Ca[UO_2SiO_3OH]_2 \cdot 5H_2O$
Натрийболтвудит $Na_{0,7}K_{0,3}[UO_2SiO_3OH] \cdot 2H_2O$	Складовскит $Mg[UO_2SiO_3OH]_2 \cdot 5H_2O$
	Болтвудит $K[UO_2SiO_3OH] \cdot nH_2O$
	Казолит $Pb[UO_2SiO_4] \cdot H_2O$

#### Группа урсилита

Кальцийурсилит $Ca_4[(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)_6] \cdot 15H_2O$	Метакальцийурсилит $Ca_4[(UO_2)_4(Si_2O_5)_5 \cdot (OH)_6] \cdot nH_2O$ $n < 15$
Хейвинит $Ca [(UO_2)_2(Si_2O_5)_3] \cdot 5H_2O$	
Метаранкилит $Ca_3[(UO_2)_4(Si_2O_5)_5(OH)] \cdot nH_2O, n < 22$	Ранкилит $Ca_3[(UO_2)_4(Si_2O_5)_5 \times$ $\times (OH)_4] \cdot 22H_2O$
Метамагнийурсилит $Mg_4[(UO_2)_4(Si_2O_5)_5 \cdot (OH)_6] \cdot nH_2O$ при $n < 20H_2O$	Магнийурсилит $Mg_4[(UO_2)_4(Si_2O_5)_5 \times$ $\times (OH)_6] \cdot 20H_2O$
	Уиксит $K_2[(UO_2)_2(Si_2O_5)_3] \cdot 4H_2O$

Метауиксит $K_2[(UO_2)_2(Si_2O_5)_3] \cdot nH_2O$ при $n < 4$	Урсилит $(Mg, Ca, Na_2, K_2)_4[(UO_2)_4(Si_2O_5)_{5.5} \cdot (OH)_5] \cdot 13H_2O$
Метаурсилит $(Mg, Ca, Na_2, K_2)_4 [(UO_2)_4 \times (Si_2O_5)_{5.5} (OH)_5] \cdot nH_2O, n < 13$	Гастунит $(K_2, Ca, Cu, Na_2)_2[(UO_2)_4 \cdot (Si_2O_5)_{5.5} OH] \cdot 10.5H_2O$
Метагастунит $(K_2, Ca, Cu, Na_2)_2 \times [(UO_2)_4 \cdot (Si_2O_5)_{5.5} (OH)] \cdot nH_2O, n < 10.5$	Метахейвинит $Ca(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot nH_2O$ при $n < 5$

В природе соддиит встречается в гипергенных псевдоморфозах (гуммитовых прожилках). В псевдоморфозах, замещающих практические мономинеральные образования уранинита и настурана, соддиит выделяется после формирования основной массы гидроокислов уранила, но перед силикатами уранила типа уранофана. По прожилкам настуран-коффинитового состава соддиит образуется совместно с гидроокислами и силикатами уранила группы уранофана. При этом обычно формируется соддиит с отношением  $U:Si=2:1$ . В то же время соддиит с отношением  $U:Si > 2:1$  формируется в ассоциации с гидроокислами уранила, развивающимся по настурану и ураниниту, когда в растворах отношение  $U:Si$ , очевидно, значительно превышало эту величину.

Наиболее широко силикаты уранила второй группы распространены на месторождениях, первичные руды которых содержат ограниченные количества сульфидов. В СССР разнообразные силикаты уранила развиваются по собственно урановым рудам.

На урано-сульфидных месторождениях с достаточно интенсивным развитием дисульфидов, при окислении которых формируются сульфатные кислые воды, силикаты развиты ограниченно (гл. 3 и 4). Они образуются либо до того как начнет изменяться основная масса сульфидов, особенно в высокогорных районах, где развиты слабоминерализованные воды, обогащенные кремнием (см. гл. 2), либо после исчезновения дисульфидов, когда подземные воды приобретают нейтральную или слабощелочную реакцию. В кислой среде силикаты не устойчивы. В гумидных районах, например, где подпочвенные воды вследствие обогащения их гуминовыми кислотами имеют низкий рН (5—4,5), силикаты уранила около поверхности часто полностью замещаются фосфатами, главным образом отенитом (см. гл. 4, пример IV).

Из силикатов уранила второй группы наиболее распространены уранофан,  $\beta$ -уранотил, казолит, реже склодовскит. Уранофан и  $\beta$ -уранотил развиты почти на всех месторождениях, в которых обнаружены силикаты уранила. Это объясняется тем, что подземные воды, циркулирующие в зоне окисления, в большинстве случаев содержат в повышенных количествах кальций (см. гл. 2), необходимый для образования уранофана и  $\beta$ -уранотила. Однако на месторождениях с высокими концентрациями свинца в рудах широко развит казолит, в то время как уранофан и  $\beta$ -уранотил не отмечались или встречались в явно подчиненных количествах. Очевидно, обогащенность таких руд свинцом препятствовала образованию уранофана и  $\beta$ -уранотила. Размер иона свинца больше размера иона кальция, в связи с этим свинец более прочно связывает уранил-силикатные слои, нежели кальций.

Строение уранилсиликатных слоев более сложно по сравнению с фосфатами и арсенатами уранила. Если у минералов группы отенита только кислород уранила выходит из плоскости уранил-фосфатного листа и только он обладает зарядом, то в силикатах уранила типа уранофана из плоскости уранилсиликатного слоя выступает еще кислород кремниевого иона, также несущий отрицательный заряд, поэтому листы лучше связывают крупные катионы, которые располагаются между кислородами уранила и кремниевого тетраэдра. Малые катионы ( $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ ) могут эффективно связывать либо кислороды уранила, либо кислороды кремния; такая связь, по-видимому, не прочная. Поэтому на месторождениях, где имеется достаточно высокая концентрация свинца, образуется казолит, но не уранофан и тем более не склодовскит и не купросклодовскит.

Склодовскит формируется из вод, в которых магний резко преобладает над кальцием. Даже в участках циркуляции магниевонатриевых вод, в которых кальций составляет менее 10% от суммы катионов, развиты уранофан и реже склодовскит, а натриевые силикаты в этих местах не отмечаются. Одновалентный катион натрия не может, вероятно, эффективно связывать уранилсиликатные листы по причине, рассмотренной выше.

Купросклодовскит — минерал крайне редкий, ввиду того что двухвалентная медь имеет малый размер иона, ион  $\text{Cu}^{2+}$  ведет себя не как сфера, что характерно для всех остальных катионов, а скорее как эллипсоид. Поэтому двухвалентная медь менее эффективно связывает уранилсиликатные листы, чем другие катионы. В природе, вероятно, минерал выпадает из растворов, обедненных ионами фосфора, ванадия, мышьяка и катионами крупнее  $\text{Cu}^{2+}$ . Только этим можно объяснить отсутствие купросклодовскита там, где, казалось бы, существуют все условия для его нахождения. С одной стороны, развиты силикаты урана, с другой — минералы меди. Например, наблюдается выделение торбернита на казолите, чаще казолит, склодовскит и уранофан выделяются на хризоколле. Иногда при этом по уранофану и казолиту отлагаются гялиит и хризоколла, а купросклодовскит не образуется. Очевидно, наличие в подземных водах повышенных количеств фосфора, мышьяка или свинца, кальция и магния препятствует формированию купросклодовскита.

Бариевый уранофан [Белова Л. Н., 1959 г.] возникает редко, очевидно ввиду малой подвижности бария в гипергенных условиях. В некоторых участках на корочках бариевого уранофана отлагается хейнрихит (зандбергерит). Вероятно, условия их образования очень близки, и преобладание одного из минералов зависит от соотношения Si и As в растворе.

Болтвудит, установленный на многих месторождениях США, в СССР встречается реже других силикатов, в то же время в аридных районах СССР около поверхности довольно часто распространен натриевый болтвудит [Черников А. А. и др., 1975 г.], кото-

рый тесно ассоциирует с глинистыми минералами, гипсом и лимонитом.

Минерал обнаружен в пустынных районах, где развиты воды, обогащенные щелочными элементами с очень низкими содержаниями кальция. На американских месторождениях болтвудит развивается по настурану в ассоциации с брошантитом, беккерелитом, гипсом [Fronde! C., 1958; Rassel M. H., 1961 г.].

Из минералов урсилитовой группы наиболее широко распространены кальцийурсилит и метакальцийурсилит, которые были встречены автором в зонах окисления рудопроявлений, расположенных в различных современных климатических зонах (от тундровых до пустынных) и в разнообразных породах — гранитах, кварцевых порфирах, эффузивах и известняках.

Урсилит, магнийурсилит и их метаформы найдены в верхах зоны окисления только одного рудопоявления аридного района.

Уиксит, хейвиит и их метаформы в СССР установлены в очень ограниченных количествах. В интрузивных породах уиксит и метауиксит обнаружены в зоне окисления рудопоявлений в виде тонких налетов в ассоциации с глинистыми минералами, кальцитом, гипсом и фосфуранкальцитом. Хейвиит и метакальцийурсилит отмечаются значительно реже уиксита на выходах рудных тел аридных районов. В рыхлых четвертичных суглинках уиксит, хейвиит и их метаформы в ассоциации с карбонатами уранила типа либигита выделяются в кровле калькретов, залегающих в основании суглинков.

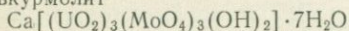
Следует подчеркнуть частую ассоциацию минералов группы урсилита с кальцитом и гипсом и постоянство определенной последовательности их выделения — после кальцита, но перед гипсом. Эти взаимоотношения, наблюдаемые на многих месторождениях и рудопоявлениях, свидетельствуют, очевидно, об образовании минералов группы урсилита в период смены нейтральной или слабощелочной гидрокарбонатной обстановки, в которой накапливался кальцит, на более щелочную сульфатную или сульфатно-гидрокарбонатную среду, благоприятную для формирования гипса. Вероятно, смена физико-химических условий в зоне гипергенеза — следствие климатических изменений в районе месторождений, на которых развиты силикаты группы урсилита. В более раннюю влажную и прохладную эпоху геологического развития района в зоне окисления существовала почти нейтральная гидрокарбонатная обстановка, в которой отлагались кальцит и силикаты уранила группы уранофана из растворов с отношением урана к кремнию, близким к единице.

В переходный период от влажного к жаркому ариднему климату гидрохимическая обстановка в зоне окисления изменилась на щелочную сульфатную или сульфатно-хлоридную с уменьшением содержания урана в подземных водах. В этот период формировались силикаты группы урсилита из растворов с отношением урана к кремнию меньше единицы. И, наконец, в наиболее щелочной сульфатно-хлоридной обстановке, характерной глобально для аридных областей, накапливался гипс.

**Молибдаты уранила** встречаются в небольших количествах на урано-молибденовых месторождениях, содержащих повышенные количества такого легкоокисляющегося минерала молибдена, как иордизит (фемолит).

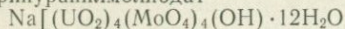
Кристаллическая структура молибдатов уранила изучалась только на примере умохонита, общая кристаллохимическая формула которого  $[\text{U}\text{MoO}_6(\text{H}_2\text{O})_2](0-2)\text{H}_2\text{O}$  [Макаров Е. С., Аникина Л. Н., 1968 г.]. Эту формулу нужно рассматривать как предварительную, ввиду того что в ней не учтен четырехвалентный уран, который обнаружили в исследуемом образце О. В. Федоров [1967 г.] и К. В. Скворцова и др. [Условия образования . . . , 1969]. Темный цвет минерала свидетельствует о том, что для него характерно присутствие четырехвалентного урана.

Калькурмолит

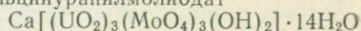


Иригинит  $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Натрийуранилмолибдат

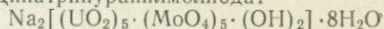


Кальцийуранилмолибдат



Умохонт  $[\text{UO}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Динатрийуранилмолибдат



Кристаллооптические и рентгеновские исследования иригинита производил Ю. В. Казицын. Он предложил для минерала формулу  $\text{U}(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , аргументируя ее следующим: «Большинство урановых слюдок имеет структуру, характеризующуюся наличием слоев, построенных из тетраэдров  $\text{XO}_4^{2-}$  и октаэдров  $\text{UO}_6^{6-}$ , в которых четыре атома кислорода общие с тетраэдрами, а два принадлежат ураниловой группе. Эти слои, обладающие общим отрицательным зарядом за счет неполной компенсации валентности уранилового кислорода, связываются крупными катионами двухвалентных и одновалентных металлов, занимающими самостоятельную структурную позицию. Положение меняется, когда в качестве компенсирующего катиона выступает водород, имеющий очень маленький радиус иона и не являющийся структурной единицей. Он образует с кислородом прочную гидроксильную группу, участвующую в строении минералов как единое целое. Все это подтверждает вывод о том, что такие минералы (в частности, иригинит) нельзя рассматривать как соединение уранила» [Казицын Ю. В., 1961, с. 119].

Кристаллохимических исследований минералов, у которых в качестве катионов выступает водород (по современным представлениям гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), не производилось. Однако если следовать рассуждениям Ю. В. Казицына и допустить, что в этих минералах отсутствует уранил как структурная единица, то следовало бы найти их отличие от минералов уранила. В действительности же водородные отениты и ураноспиниты обладают всеми свойствами минералов уранила. Более того, они изоструктурны их кальциевым аналогам. Следовательно, кристаллическое строение водородного отенита и водородного ураноспинита аналогично таковому отенита и ураноспинита, поэтому в них, как и вообще во всех урановых слюдках, легко происходит катионный обмен. Кроме того,

для шестивалентного урана совсем не характерно присутствие в минералах катиона  $U^{6+}$ .

Исследованиями Л. Н. Карповой, И. Г. Жильцовой и Г. А. Сидоренко [Геохимия, № 2, 1968 г.] установлено, что максимум устойчивости иригинита находится в кислой среде (рН от 3 до 6), поэтому нет оснований считать, что в состав минерала входит  $OH^-$ . Прямое определение присутствия гидроксильного иона в синтетическом иригините дало также отрицательные результаты. Следовательно, наиболее обоснована для иригинита формула  $(H_3O)_2 \times (UO_2)(MoO_4)_2 \cdot H_2O$ .

Молибдаты уранила встречаются на урановых месторождениях, руды которых отличаются высокими содержаниями молибдена. В СССР они обнаружены на урано-молибденовых месторождениях, гипогенные руды которых характеризуются высоким содержанием фемолита и колломорфного пирита, ассоциирующих с настураном. Умохоит на этих месторождениях развит в переходной полосе между хорошо проработанной зоной окисления и зоной развития урановых черней. Минерал находится в ассоциации с галуазитом, иригинитом, моуритом, ураноспинитом, урановыми чернями и пиритом. На месторождении Мэрисвейл (США) умохоит рассеян в зоне каолинизации, где он ассоциирует с флюоритом, пиритом, кварцем, уранинитом, иордизитом и ильземаннитом [Уокер Г. В., Остервальд Ф. В., 1958 г.]. На руднике Лакки Мак (США) он развит в виде сростков с гипсом в полуокисленной руде, содержащей уранинит и пирит [Weeks A. D. e. a., 1959 г.].

Ассоциация умохоита с гипогенными минералами рассматривается некоторыми исследователями, как доказательство его гидротермального происхождения [Worphy G. P., Kerr P. F., 1953 г.]. Эти предположения были сделаны на ранних стадиях изучения минерала, когда условия нахождения его были недостаточно изучены. В дальнейшем были собраны дополнительные материалы, в частности, на основании определения радиоактивного равновесия был установлен молодой возраст умохоита. Р. Г. Колеман и Д. Е. Эппльман [Coleman R. G., Appleman D. E., 1957 г.] считают умохоит продуктом ранних стадий окисления руд. Эта точка зрения находится в согласии с наблюдаемыми в природе фактами. Когда воды обогащаются кислородом, они интенсивно окисляют сульфиды железа, приобретая кислую реакцию. В этих условиях умохоит неустойчив и замещается иригинитом, который образуется, по-видимому, при низких рН. Устойчивость его, определенная Л. Н. Карповой и И. Г. Жильцовой методом изучения растворимости, находится в пределах рН от 3 до 6, рН суспензии минерала 4,4 [Эпштейн Г. Ю., 1959 г.].

Иригинит иногда образуется как новообразование на стенках горных выработок, где он отлагается в ассоциации с сульфатами уранила, ильземаннитом и гипсом, а также другими минералами уранила.

Калькурмолит широко развит в верхней, хорошо проработанной части зоны окисления урано-молибденовых месторождений. Поми-

мо калькурмолита, здесь часто отмечаются его натриевые аналоги или смешанные натриево-кальциевые разности [Скворцова К. В. и др., 1969 г.]. Е. В. Копченова и К. В. Скворцова отмечают широкое развитие калькурмолита в периферических частях зоны полного окисления руд, где он выделяется в виде тонких прожилков. О. В. Федоров [1967 г.] выделяет два типа ассоциаций калькурмолита: 1) с уранофаном в стороне от рудных тел; 2) с ураноспинитом, галлуазитом, бетпакдалитом, ярозитом и ферримолибдитом в верхах зоны окисления, непосредственно над рудным телом. Иногда калькурмолит образует псевдоморфозы по настурану. Помимо калькурмолита, в этом месте развиты гидроокислы уранила, уранофан, гидроокислы железа и редко цейнерит. Все это свидетельствует о том, что калькурмолит, как и кальцийуранилмолибдат, образуется, по-видимому, при щелочных или нейтральных условиях и высоких содержаниях урана и молибдена в подземных водах. Динатрийуранилмолибдат и натрийуранилмолибдат формируются к тому же в районах, где подземные воды интенсивно засолены. Они описаны из месторождения, расположенного в низкогорном аридном районе (см. гл. 4, пример X).

**Другие ураниловые и уранилсодержащие минералы.** Помимо собственных минералов урана в зоне гипергенеза широко распространены минералы-сорбенты уранила: гялиты, окислы марганца и железа, цеолиты, кальцит, гипс, алюмофосфаты и др.

На золото-титан-урановых месторождениях Я. Д. Готман и другие [1971] встретили урансодержащие анатазы, развивающиеся по браннериту. Здесь широко распространен так называемый «окисленный браннерит», физические свойства которого сильно отличаются от типичного браннерита. Возможно, он является новым минеральным видом или смесью нескольких минеральных видов. Условия образования «окисленного браннерита», очевидно, сходны с таковыми гуммитовых прожилков, развивающихся в зоне окисления собственно урановых руд по настурану и ураниниту. Содержание уранила в пределах рудных тел в цеолитах иногда достигает целых процентов при отсутствии каких-либо видимых минералов уранила. Повышенные содержания урана (десятые — сотые доли процента) отмечаются в лимонитах, окислах марганца, гялитах и других минералах-сорбентах уранила.

Таким образом, приведенный материал показывает, что уран образует большое число минеральных групп и видов. Однако в первичных рудах и рудах зоны цементаций развито ограниченное число их. Это главным образом окислы и силикаты — уранинит, настуран, урановые черни, коффинит (ненадкевит), иногда билибинит, ураноторит и ураноторианит. Реже образуются титанаты (браннерит и давидит) и гидроокислы, иногда фосфаты, молибдаты и карбонаты урана (VI) + (IV).

В зоне окисления возникает большое количество минеральных видов шестивалентного урана. За исключением нескольких видов,

минералы шестивалентного урана являются соединениями уранила. Из них карбонаты, сульфаты, селениты и теллуриды встречаются редко.

Гидроокислы уранила формируются главным образом на мономинеральных выделениях настурана и уранинита в условиях, близких к нейтральным. Карбонаты уранила образуются в слабощелочных, гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-сульфатных, а сульфаты — в кислых, сульфатных условиях. Карбонаты и сульфаты, состоящие соответственно из дискретных уранилкарбонатных и уранилсульфатных комплексов, хорошо растворимы в природных водах и выделяются преимущественно в результате испарения рудничных вод после проходимки горных выработок. Только некоторые карбонаты и шрекингерит часто возникают в естественных условиях, особенно в аридных районах. Более распространены минералы трикарбонатуранила, так как поля устойчивости уранилтрикарбонатного комплекса в естественных условиях шире по сравнению с монокарбонат-, дикарбонат- и сульфатуранильными комплексами.

Наиболее устойчивы в зоне окисления фосфаты, арсенаты, ванадаты и силикаты уранила, обладающие слоистой структурой и бесконечным развитием ураниланионных цепочек. Из них большее число минеральных видов характерно для фосфатов и арсенатов уранила типа отенита, в которых из плоскости ураниланионного листа выступают только почти электронейтральные кислороды уранила, поэтому листы обладают большей подвижностью и легко связываются любым катионом, поступающим в подземные воды, независимо от размера его ионного радиуса.

В зависимости от физико-химических условий, создающихся в зоне окисления, образуются различные минеральные воды, характерные как для кислых, сульфатных (водородный отенит, бассетит и др.), так и для слабокислых, нейтральных, сульфатно-гидрокарбонатных (ураноцирцит, хейнрихит) или щелочных условий (минералы ренардитового ряда). При этом нужно считать характерным образование фосфатов уранила из растворов, обогащенных сульфатными ионами, о чем свидетельствует вхождение их в некоторые минеральные виды (кокониноит и ксиангянцит).

Избыток ионов уранила над ионами фосфора и мышьяка в подземных водах ведет к формированию фосфатуранилита и трегерита. При отношении  $UO_2^{2+} : PO_4^{3-} (AsO_4^{3-}) = 1$  формируются остальные минералы типа отенита. В ванадатах и силикатах, из плоскости ураниланионного листа которых выступают кислороды уранила и анионных групп, слои эффективно связываются только достаточно крупными катионами ( $K^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ). Уранилванадаты и уранилсиликаты меди и магния, ионные радиусы которых значительно меньше, образуются в ограниченных количествах и крайне редко. Ванадаты и силикаты уранила возникают главным образом в слабощелочных или близких к нейтральным условиям, реже они формируются из слабокислых растворов. При концентрации  $U > 1 \cdot 10^{-4}$  г/моль/л из подземных вод с избытком урана над ва-

надием формируются ферганит, а ванадия над ураном — раувит (см. гл. 3). При концентрациях  $U < 1 \cdot 10^{-4}$  г/моль/л из растворов с любым отношением U и V образуются минералы типа карнотита.

Формирование в рудах большого количества минеральных видов связано со свойством урана, как элемента высокого заряда и небольшого ионного радиуса, образовывать разнообразные комплексы. При этом значительная разница в заряде и ионном радиусе закисного и окисного состояния металла обусловила образование ограниченного числа слаборастворимых в природных водах минералов закисного урана при разнообразии как легко-, так и слаборастворимых минералов окисного урана.

## ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Зона гипергенеза рудных месторождений состоит из зоны окисления и зоны цементации. Зона окисления — это верхняя часть гидродинамического профиля, в которой циркулируют воды, содержащие свободный растворенный кислород, в условиях прогрессивного развития окислительных процессов. Зона цементации — это область циркуляции вод, лишенных свободного растворенного кислорода, располагающаяся непосредственно ниже зоны окисления.

Следуя принципам, примененным С. С. Смирновым и Ф. В. Чухровым для сульфидных месторождений, в развитии зоны окисления любых рудных проявлений можно выделить три стадии. Начальная стадия, когда минералы, содержащие элементы переменной валентности в низшей степени окисления, только начинают изменяться. На месторождениях, залегающих в кристаллических породах, она обычно проявляется вдоль отдельных, наиболее раскрытых послерудных трещин, не затрагивая основной массы пород и руд. Средняя стадия характеризуется тем, что большая часть первичных минералов окислена. Конечная стадия наступает с периода, когда сульфиды, настуран, коффинит, браннерит, давидит, железистые карбонаты и другие минералы полностью окислены. Разумеется, и в этом случае зона окисления продолжает изменяться, поэтому термин «конечная стадия», без сомнения, является условным, но он характеризует степень окисленности минералов, содержащих элементы переменной валентности.

При длительном развитии зоны гипергенеза стадии проявления ее иногда приобретают обратный порядок. В результате климатических изменений зоны окисления сульфидных месторождений Казахстана подверглись «омоложению» ввиду поднятия уровня грунтовых вод [Чухров Ф. В., 1950]. На некоторых месторождениях по этой же причине произошло наложение зоны цементации на кору выветривания или древнюю зону окисления; поэтому сформировались наиболее богатые урановые рудные тела. В гумидных районах в связи с заболачиванием территории наблюдается восстановление уранила до  $UO_2$  в верхних горизонтах зоны окисления.

Стадия развития зоны окисления, как и зоны цементации, глубина ее проявления зависят от совокупного действия ряда локальных и региональных факторов [Эммонс В. Вторичное обогащение... 1935 г.; Смирнов С. С., 1936 г.]. В последующие годы при разборе гипергенных процессов рудных, в том числе и урановых, месторождений главное внимание уделяется геохимическим и минералогическим аспектам, которые наиболее полно рассмотрены

Ф. В. Чухровым [1950; Коллоиды земной коры, 1955 г.], А. И. Перельманом [1968; Геохимия элементов..., 1972 г.], Н. А. Росляковым [1970 г.], К. И. и В. К. Лукашевыми [1975], Л. К. Яхонтовой и А. П. Грудевым [Зона гипергенеза..., 1978 г.;] и др. Меньше, либо совсем не уделяется внимания разбору влияния региональных и глобальных факторов на гипергенное изменение руд и пород. В то же время некоторые положения, используемые В. Эммонсом и С. С. Смирновым, к настоящему времени устарели, другие не нашли отражения. Поэтому ниже постараемся в какой-то степени восполнить отмеченный пробел и прежде всего кратко охарактеризовать водную среду, в которой происходят гипергенные процессы.

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ И ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ЧАСТЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Учение о вертикальной зональности подземных вод успешно развивалось рядом крупных гидрогеологов (Н. К. Игнатович, Ф. А. Макаренко, А. И. Германовым и др.), тем не менее единой разработанной классификации зональности подземных вод не существует. Применительно к зоне гипергенеза большинства известных рудных месторождений, в том числе и урановых, можно выделить два значительно отличающихся типа зональности: 1) в породах с положительной среднегодовой температурой; 2) в многолетнемерзлых породах.

### ЗОНАЛЬНОСТЬ В ПОРОДАХ С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ СРЕДНЕГОДОВОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

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

1) активного водообмена (верхняя), воды которой находятся выше базиса эрозии в сфере дренирующего воздействия местной гидрографической сети;

2) затрудненной циркуляции (средняя), находящаяся под влиянием отдельных дрен;

3) относительно застойного водного режима (нижняя), характеризующаяся сменой вод в течение геологического времени.

**Зона активного водообмена** подразделяется на следующие подзоны: а) просачивания (аэрации); б) сезонных или многолетних колебаний уровня вод; в) насыщения.

Подзона просачивания — самая верхняя, расположенная между поверхностью и уровнем грунтовых вод. Все поры и трещины в породах данной подзоны не полностью, спорадически, главным образом после дождей и снеготаяния, заполняются водой.

Рудные тела в данной подзоне полностью окислены и только местами в плотных окварцованных породах иногда сохраняются реликты неокисленных минералов. Глубина зоны просачивания зависит от ряда факторов — трещиноватости или пористости пород,

климата, рельефа и других и изменяется от месторождения к месторождению. Наибольшая мощность ее отмечается в предгорных районах с сухим и жарким климатом. Так, на некоторых рудных месторождениях и рудопроявлениях Средней Азии и Южного Казахстана горные выработки на глубине 350 м от поверхности не вскрывают подземных вод. Однако на большинстве месторождений уровень грунтовых вод находится на меньших глубинах. В Забайкалье и Хабаровском крае подзона просачивания обычно имеет мощность несколько метров, реже десятки метров. В большинстве районов мелкосопочного Казахстана, на Кавказе, Урале и Украине уровень грунтовых вод залегает примерно на такой же глубине. Хотя в некоторых экстремальных случаях зона аэрации может достигать вертикальной мощности более 1000 м. Например, вблизи абхазского селения Дурипш только изученная глубина пещеры Снежной составляет 1280 м.

Подзона сезонных или многолетних колебаний уровня подземных вод характеризуется тем, что после снеготаяния и длительных дождей зеркало подземных вод поднимается, а в засушливый период — опускается. Воды подзоны сезонных и многолетних колебаний обычно богаты кислородом и углекислотой и поэтому обладают значительной окисляющей и растворяющей способностью. Циркуляция их в этой подзоне очень интенсивная. Вертикальная мощность подзоны изменяется от нескольких до десятков метров. В районе Рам Джангл (Северная Австралия) с дождливым летом и сухой зимой амплитуда колебания уровня грунтовых вод достигает 60 м. К таким же районам относятся обширные территории, расположенные в субэкваториальных, тропических и субтропических поясах. Большая часть территории Советского Союза лежит за пределами этих поясов, поэтому колебания уровня грунтовых вод на месторождениях СССР меньше, но, очевидно, сезонные и многолетние колебания могут достигать в некоторых районах таких же величин, например, в Забайкалье с сухой зимой и влажным летом, Приморье и др.

Подзона насыщения характеризуется постоянным заполнением пор и трещин растворами. Питание данной подзоны происходит за счет просачивания сверху вод, насыщенных свободным растворенным кислородом, а также за счет подтока из области питания и поступления газов и напорных вод из глубинных источников и лишенных свободного растворенного кислорода, а иногда и обогащенных восстановителями урана (VI) и др. Обычно воды данной подзоны имеют низкую ( $< 18^{\circ}\text{C}$ ) температуру, но иногда за счет поступления главным образом глубинных газов или вод температура их повышается. Данная подзона, по крайней мере в своей верхней части, является областью интенсивного растворения и окисления рудных элементов.

**Зона затрудненной циркуляции подземных вод** характеризуется напорным режимом: она наблюдается в глубоких частях проточных артезианских бассейнов. По сравнению с водами верхней

зоны растворы здесь не содержат свободного кислорода и часто насыщены азотом, метаном, сероводородом и др.

**Зона застойного водного режима** характерна для глубоководных водоносных комплексов и для гидрогеологических изолированных структур. Растворы данной зоны имеют повышенную минерализацию, часто повышенную температуру, обогащены азотом, сероводородом, метаном и углекислотой. На глубине 7—8 км в раскаленных до 150°С породах на Кольском полуострове сверхглубокой скважиной обнаружены водные растворы, заполняющие трещины. Зафиксированы большие скопления CO<sub>2</sub>, гелия, углеводородов.

В соответствии с гидродинамической зональностью отмечается изменение и химического состава водоносной системы, которое проявляется в увеличении минерализации, изменении состава и количества растворенных солей, газов, органических веществ, величин pH, Eh и других показателей. А. И. Германов [1963] выделил два крайних типа гидрохимической зональности. Первый тип характеризуется тем, что в водоносном горизонте содержится биологически активное органическое вещество. А. И. Перельман [1968] считает, что подобная зональность может возникнуть, если в водоносный горизонт поступают сероводород, ионы HS<sup>1-</sup> и S<sup>2-</sup>. Второй тип зональности отмечается в водоносных горизонтах, лишенных органического вещества.

В обоих типах можно выделить две зоны: 1) зона кислородных вод; 2) зона бескислородных, азотных или углекисло-азотных вод. Вторую А. И. Перельман подразделяет на две подзоны. Верхняя подзона холодных глеевых вод книзу переходит в область термальных глеевых растворов, содержащих CO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> и другие металлы. В первом типе зональности выделяют, кроме того, еще две ниже расположенные зоны. Верхняя из них — зона углекисло-сероводородных растворов, в которой азот и метан находятся в подчиненном количестве. Она следует за зоной азотных и углекисло-азотных вод. Нижняя — зона углеродных рассолов (метан и другие углеводороды) — заканчивает гидрохимический разрез.

Количество свободного кислорода и глубина распространения кислородных вод зависят от ряда факторов: скорости и продолжительности водообмена, состава водоносных пород, их трещиноватости, водопроницаемости и др. А. И. Германов считает, что в породах, лишенных органических веществ, свободный растворенный кислород встречается на глубине в сотни метров, в отдельных случаях, при условии продолжительного и интенсивного водообмена, возможно до глубины более одного километра ниже уровня подземных вод, а в сильно битуминозных известняках, перекрытых водоупорами, кислород в водах либо отсутствует, либо определяется локально на глубине первых десятков метров ниже гидродинамического уровня. Помимо органического вещества, на глубину циркуляции вод, несущих свободный растворенный кислород, влияет количество сульфидов, ванадиевых и других минералов, содержащих элементы переменной валентности в низшей степени окисления. На

месторождениях с сульфидной и особенно дисульфидной минерализацией кислород, при прочих равных условиях, значительно быстрее расходуется на окисление (см. гл. 3), в связи с этим он иногда исчезает в подземных водах сразу же ниже гидродинамического уровня.

В слабопроницаемых блоках глубина циркуляции вод, несущих свободный растворенный кислород, значительно меньше, чем в пористых либо трещиноватых породах, вследствие слабого водообмена и, следовательно, меньшего количества кислорода, поступающего в малопроницаемые участки. Глубокое, на несколько сот метров ниже местных базисов эрозии, просачивание пластовых вод, содержащих свободный растворенный кислород, наблюдается на месторождениях, залегающих в песках, которые характеризуются низкими концентрациями органического вещества и сульфидов.

В районах с длительной историей континентального развития глубина циркуляции кислородных вод больше по сравнению с районами молодого орогенеза. В то же время области молодого орогенеза отличаются большей вертикальной мощностью зоны активного водообмена, поэтому кислородные воды при благоприятных условиях (хорошая водопроницаемость водоносных структур и малое количество в породах поглотителей свободного растворенного кислорода) развиваются на большую глубину. В таких районах свободный растворенный кислород содержится иногда в теплых источниках. Так, в сводовых поднятиях Забайкалья кислород некоторых теплых ( $18-25^{\circ}\text{C}$ ) минеральных источников определяется в количествах ( $5-7$  мг/л), сопоставимых с содержанием свободного кислорода в пресных холодных ( $1-10^{\circ}\text{C}$ ) водах верхней зоны гидродинамического профиля. Неизвестно, правда, до какой глубины циркулируют теплые воды, несущие свободный растворенный кислород, но их роль в процессе гипергенного изменения руд, если они отмечаются по рудоносным структурам, очевидно, аналогична роли холодных растворов верхней части зоны активного водообмена. При этом горячие и теплые воды в случае наличия в них свободного растворенного кислорода из-за повышенной температуры значительно интенсивнее окисляют и растворяют минералы, содержащие элементы с переменной валентностью в закисном состоянии.

Приведенное деление верхней части области циркуляции подземных вод на две или четыре зоны безусловно глубоко схематично. В природе отмечаются случаи, когда верхняя кислородная подзона отсутствует, например в водоносных структурах, питающихся за счет болот. Кроме того, могут выделяться своеобразные, типичные для определенных районов углекислые или азотные холодные и термальные воды, выходящие на земную поверхность. В гумидных горных областях в заболоченных участках иногда у поверхности трещинные воды лишены кислорода, а глубже, вследствие подтока из незаболоченных районов, циркулируют воды, обогащенные растворенным кислородом (см. гл. 4, пример IV). Возможны и другие варианты.

## ЗОНАЛЬНОСТЬ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОБЛАСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОД

Классификация подземных вод области многолетнемерзлых пород находится в стадии разработки. Предложены различные схемы. Н. Н. Романовский [1966 г.] вслед за Н. И. Толстихиным выделяет следующие типы подземных вод по положению их относительно многолетнемерзлых пород: надмерзлотные, воды несквозных, сквозных таликовых зон, межмерзлотные и внутримерзлотные, подмерзлотные.

**Надмерзлотные воды** подразделяются на воды слоя сезонного оттаивания и воды несквозных многолетних таликов. Воды надмерзлотного горизонта отличаются очень слабой минерализацией. На урановых месторождениях этой области величина минерализации надмерзлотных вод изменяется от 0,02 до 0,08 г/л. В составе анионов преимущественно распространен  $\text{HCO}_3^-$ . Для надмерзлотных вод большинства районов характерны наличие органических соединений, низкие температуры (0,2—5°С), высокие положительные значения окислительно-восстановительных потенциалов (+0,4 — +0,86), высокое содержание свободного растворенного кислорода (до 12 мг/л), слабощелочная реакция (рН 7,5—8,5).

**Воды несквозных многолетних таликов** могут создаваться временно, в результате раннего выпадения снега, более теплых, чем обычно, лета и зимы. Они могут существовать длительное время, если расположены под водоемами или в районе теплового влияния озер и рек. По химическому составу эти воды отличаются слабой минерализацией и составом, близким к вышеописанным надмерзлотным водам.

Воды несквозных многолетних таликов могут возникать за счет энергии, выделяющейся при окислении сульфидных руд. Такие воды имеют специфический сульфатный состав, рН их изменяется от почти нейтральных до 5, минерализация достигает нескольких граммов. Они обогащены железом, никелем, медью, кобальтом, цинком, серебром, хромом и другими элементами.

**Воды сквозных таликовых зон** в области распространения многолетнемерзлых пород играют большую роль в процессе гипергенеза. Через них происходят питание и разгрузка подземных вод в этих районах. Соотношение между размерами таликов и мерзлых пород может быть самым различным. На севере и северо-востоке Сибири талики обычно имеют вид щелей. Вблизи южной границы криолитозоны они занимают большие площади. Воды сквозных таликов характеризуются довольно разнообразной минерализацией, зависящей от многих факторов. Скважины, пробуренные в районе многолетнемерзлых пород с урано-титановыми рудами, вывели на поверхность с глубины 180—345 м напорные воды с минерализацией 0,4 г/л, содержащие повышенные концентрации молибдена, стронция, свинца, цинка, ванадия, кобальта и др. Трещинные воды, отобранные в урано-титановых рудах на глубине 200—230 м, характеризуются низкой минерализацией (0,2 г/л),

гидрокарбонатно-сульфатным кальциево-магниевым составом, нейтральной реакцией (рН 7,1—7,4), повышенным содержанием бария, меди, серебра, ванадия, свинца, цинка и других элементов. В водах сквозных таликов, приуроченных к тектоническим нарушениям с сульфидными рудами, отмечаются повышенное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ , низкая величина рН (до 2), значительно повышенное количество свинца, меди, цинка, молибдена и других элементов.

**Межмерзлотные и внутримерзлотные воды** обычно имеют высокую минерализацию и замерзают при температуре значительно ниже  $0^\circ\text{C}$ . Они циркулируют внутри многолетнемерзлой толщи и имеют отрицательную температуру. Развита эти воды локально, и для процесса гипергенеза особой роли не играют.

**Подмерзлотные воды** залегают ниже подошвы мерзлой толщи. Эти воды в связи с затрудненными условиями водообмена, значительной длиной пути фильтрации по породам характеризуются повышенной минерализацией — от 0,2 г/л до нескольких десятков граммов, реакция их слабощелочная (рН 7,6—8,5). Состав вод гидрокарбонатно-сульфатный, реже хлоридный, кальциевый, кальциево-магниевый и натриевый. Подмерзлотные воды для большей части территории развития многолетнемерзлотных пород характеризуются отсутствием или низким содержанием свободного растворенного кислорода. Процесс гипергенеза в них происходит медленно.

Таким образом, многолетняя криолитозона, вопреки общепринятой терминологии<sup>1</sup>, не имеет сплошного распространения, а является прерывистой. Наиболее широко участки с незамерзшими породами развиты в молодых горноскладчатых областях и южных районах криолитозоны. В участках развития талых пород интенсивно происходят гипергенные процессы. В связи с этим воды таликовых зон могут быть параллелизованы с водами зоны активного водообмена первого типа гидродинамической зональности. Для них типична довольно разнообразная минерализация, зависящая от многих факторов: глубины вскрытия, характера залегания и строения водоносных структур, но вследствие пониженной температуры характерной особенностью является обогащенность их кислородом, углекислотой и другими газами. В области развития многолетней мерзлоты и, в частности, в районах с урановой минерализацией вскрыты воды, обогащенные барием, медью, серебром,

---

<sup>1</sup> Область развития многолетней мерзлоты принято подразделять на две части: сплошного распространения мерзлых пород и островной мерзлоты. Приведенный материал показывает условность такого подразделения, поэтому необходимо уточнить пределы применения вышеотмеченных подразделений. Выражение «островная многолетняя мерзлота» показывает, что площади развития мерзлых пород в районе со всех сторон ограничены площадями талых пород. В отличие от этих районов области развития сплошной мерзлоты характеризуются тем, что в их пределах талые породы имеют вид вытянутых щелей.

ванадием, молибденом и другими элементами. Подмерзлотные и внутримерзлотные воды могут быть параллелизованы с водами зоны затрудненного водообмена первого типа зональности.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Химический состав подземных вод, как подчеркивал еще В. И. Вернадский, чрезвычайно разнообразен. По общей минерализации в зоне гипергенеза обычно развиты пресные (минерализация до 1 г/л), реже солоноватые (1—25 г/л) и крайне редко более соленые (морской солености 25—50 г) и соленые (более 50 г/л) воды. В зоне гипергенеза урановых месторождений СССР два последних класса (морской солености и соленые) не отмечались (табл. 1).

Разнообразие солевого состава подземных вод и сложность процессов его формирования не позволяют здесь охарактеризовать их в достаточном объеме. Ниже будут отмечены только общие черты минерализации подземных вод, представляющие наибольший интерес для процессов гипергенеза урановых месторождений. В общем минеральный состав вод изменяется в соответствии с вышеприведенными гидродинамической и гидрохимической зональностями. В горных районах, ввиду большой скорости фильтрации и в промывного режима, минерализация вод в зоне просачивания и в верхней части зоны насыщения всех климатических поясов обычно низкая: доли граммов на литр. В равнинах и слабо всхолмленных районах минерализация вод зависит от климатических поясов. Менее минерализованные воды, например, характерны для лесных и лесостепных зон, более минерализованные — для степных, наибольшая минерализация вод отмечается в пустынных и полупустынных зонах.

В природных водах обнаружена большая часть элементов периодической таблицы Менделеева [Резников А. А. и др. Методы анализа природных вод, 1970 г.; Овчинников А. М. Гидрогеохимия, 1970 г.; Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия, 1975; и др.].

Из газов чаще содержатся в подземных водах и имеют наибольшее значение для процессов гипергенеза кислород, углекислота и сероводород. Распределение их по гидрохимическим зонам рассмотрено выше. Реже отмечаются в заметных количествах углеводороды. Другие газы, водород, например, редко определяются, а азот, постоянно отмечающийся в природных водах, практически не влияет на процесс гипергенеза.

Если говорить об основной массе солевого состава вод, то она обычно складывается из восьми ионов:  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Среди катионов  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  обычно значительно преобладают над  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^{+}$ , реже наблюдаются обратные взаимоотношения (см. табл. 1), когда  $\text{Mg}^{2+}$ , например, преобладает над  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Существенно натриевые пресные и солоноватые сульфатные, гидрокарбонатные и хлоридные воды развиты в зоне активного водообмена месторождений, расположенных

Таблица 1 Химический состав подземных вод зоны гипергенеза основных типов урановых месторождений

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Содержание, г/л, от — до						
		Еh, мВ	pH	Минерализация, г/л	Примеры формул химического состава	U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	As	V	SiO <sub>4</sub> , мг/л
1	Урано-титановое; сплошная мерзлота, лесное среднегорье	от +671 до —371	5,3—7,9	0,02—2,4	$M_{0,02} \frac{HCO^3_{69} SiO^4_{31}}{Na_{33} Ca_{33} Mg_{33}}$ $M_{0,04} \frac{HCO^3_{83} SO^4_{15}}{Ca_{58} Mg_{32}}$ $M_{1,5} \frac{SO^4_{91}}{Na_{61} Ca_{25}}$ $M_{2,4} \frac{SO^4_{95}}{Ca_{72} Mg_{17} Na_{11}}$	$2 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$	10—20
2	Урано-молибденовое; островная мерзлота, лесное мелкоегорье	от +300 до —150	5,8—8,0	0,01—1,68	$M_{0,01} \frac{SiO^4_{87} HCO^3_{12}}{Mg_{58} Na_{38}}$ $M_{1,68} \frac{HCO^3_{98}}{Ca_{35} Na_{35} Mg_{30}}$ $M_{0,1} \frac{SO^4_{84} HCO^3_{36}}{Na_{13} Ca_{29} Mg_{25}}$ CO <sub>2</sub> св. до 280 мг/л	$3,3 \cdot 10^{-6}$ — $7,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-6}$	10—35
3	Урано-молибденовое; островная мерзлота, лесное среднегорье	от +200 до —155	6,3—8,3	0,07—0,93	$M_{0,07} \frac{HCO^3_{64} SO^4_{23}}{Na_{55} Ca_{33}}$ $M_{0,13} \frac{SO^4_{67} HCO^3_{33}}{Na_{67} Ca_{16} Mg_{16}}$ $M_{0,19} \frac{HCO^3_{91}}{Mg_{51} Ca_{25} Na_{24}}$ $M_{0,78} \frac{HCO^3_{97}}{Mg_{56} Ca_{37}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	10—60
4	То же	от +350 до +100	6,2—8,1	0,03—0,27	$M_{0,05} \frac{HCO^3_{49} SO^4_{28} Cl_{23}}{Na_{49} Ca_{51}}$ $M_{0,08} \frac{SO^4_{43} HCO^3_{39} Cl_{24}}{Na_{61} Ca_{33}}$ $M_{0,1} \frac{HCO^3_{53} SO^4_{31} Cl_{13}}{Na_{52} Ca_{40} Mg_8}$ CO <sub>2</sub> св. до 200 мг	$2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	10—21

Продолжение табл. 1

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Примеры формул химического состава	Содержание, г/л, от — до					
		Еh, мВ	pH	Минерализация, г/л		U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	V	SiO <sub>2</sub> , мг/л
5	Собственно урановое и урано-сульфидное; степная равнина	1	5,6—8,6	0,1—1,1	$M_{0,2} \frac{SC_{7,7} HCO_{21}^{3-}}{Ca_{82}}$ $M_{0,4} \frac{HCO_{61}^{3-} SO_{43}^{2-}}{Ca_{50} Mg_{29} Na_{29}}$ $M_{1,1} \frac{Cl_{47} SO_{35}^{4-} HCO_{18}^{3-}}{Na_{56} Mg_{35} Ca_{28}}$	$3 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	—	—	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-6}$	—
6	Урано-ванадиевое с битумом; полупустынное среднегорье	от +500 до —150	6,2—8,4	0,3—3,8	$M_{0,3} \frac{HCO_{72}^{3-} SO_{25}^{4-}}{Ca_{45} Mg_{35} Na_{20}}$ $M_{2,0} \frac{SO_{45}^{4-} Cl_{36} HCO_{19}^{3-}}{Na_{52} Mg_{26} Ca_{22}}$ $M_{3,8} \frac{Cl_{54} HCO_{43}^{3-}}{Na_{60} Ca_{30} Mg_{10}}$	$3 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	10—15
7	Урано-сульфидное; мелкогорье лесной зоны	от +480 до —370	4,5—7,8	0,02—1,0	$M_{0,24} \frac{HCO_{49}^{3-} SO_{49}^{4-}}{Ca_{40} Mg_{30} Fe_{21}}$ $M_{0,026} \frac{HCO_{55}^{3-} Cl_{37}}{Na_{59} Ca_{35}}$ $M_{0,054} \frac{HCO_{69}^{3-} SO_{18}^{4-}}{Ca_{70} Na_{30}}$ $M_{0,74} \frac{HCO_{97}^{3-}}{Na_{80} Ca_{19}}$	$3 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$	—
8	Собственно урановое и урано-сульфидное; полупустынное низкогорье	от +590 до +50	7,1—8,0	0,3—1,7	$M_{0,4} \frac{HCO_{48}^{3-} SO_{45}^{4-}}{Ca_{54} Na_{30} Mg_{16}}$ $M_{0,35} \frac{SO_{47}^{4-} HCO_{43}^{3-}}{Ca_{40} Mg_{35} Na_{25}}$ $M_{0,47} \frac{HCO_{49}^{3-} SO_{41}^{4-} Cl_{10}}{Ca_{40} Na_{34} Mg_{35}}$ $M_{0,5} \frac{SO_{50}^{4-} HCO_{40}^{3-}}{Mg_{49} Na_{30} Ca_{25}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ —1,0	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	10—30
9	Урано-молибденовое; среднегорье, полупустыня	от +480 до —100	7,2—8,6	0,2—1,3	$M_{0,24} \frac{HCO_{81}^{3-} SO_{18}^{4-}}{Mg_{15} Ca_{13} Na_{12}}$ $M_{0,38} \frac{SO_{43}^{4-} Cl_{34} HCO_{23}^{3-}}{Na_{96}}$ $M_{1,3} \frac{SO_{82}^{4-} HCO_{18}^{3-}}{Ca_{78} Mg_{16}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-4}$	Ниже $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	—	10—26

Продолжение табл. 1

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Примеры формул химического состава	Содержание, г/л, от — до					
		Еh, мВ	pH	Минерализация, г/л		U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	V	SiO <sub>2</sub> , мг/л
10	Урано-сульфидное; высокогорье, полупустыня	+550 +150	3,5—7,5	0,2—4,5	$M_{0,13} \frac{HCO_{89}^{3-} SiO_{28}^{4-}}{Ca_{52} Mg_{32} Na_{15}}$ $M_{0,43} \frac{SO_{50}^{4-} HCO_{43}^{3-}}{Na_{42} Ca_{42} Mg_{16}}$ $M_{2,5} \frac{SO_{100}^{4-}}{Al_{52} Fe_{43}}$ $M_{3,5} \frac{SO_{100}^{4-}}{UO_{72}^{2-} Fe_{27}}$	$3 \cdot 10^{-6}$ — $2,5$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	18—26
11	То же	от +500 до +50	5,3—7,2	0,1—0,9	$M_{0,3} \frac{SO_{60}^{4-} HCO_{32}^{3-}}{Ca_{52} Na_{32} Mg_{15}}$ $M_{0,36} \frac{SO_{69}^{4-} HCO_{33}^{3-}}{UO_{56}^{2-} Ca_{23} Mg_{21}}$ $M_{0,65} \frac{SO_{64}^{4-} HCO_{33}^{3-}}{Na_{45} Ca_{38} Mg_{17}}$ $M_{0,82} \frac{HCO_{63}^{3-} SO_{25}^{4-}}{Na_{52} Ca_{31} Mg_{16}}$	$1 \cdot 10^{-7}$ — $0,122$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$	18—29
12	Урано-сульфидное; мелкогорье, лесостепь	от +585 до —120	2,0—8,0	0,13—22,1	$M_{0,15} \frac{HCO_{60}^{3-} Cl_{24} SiO_{15}^{4-}}{Ca_{58} Na_{40}}$ $M_{0,9} \frac{Cl_{44} HCO_{40}^{3-} SO_{16}^{4-}}{Na_{49} Ca_{44}}$ $M_{1,0} \frac{SO_{58}^{4-} HCO_{38}^{3-}}{Ca_{46} Na_{34} Mg_{20}}$ $M_{1,6} \frac{SO_{100}^{4-}}{Ca_{36} Fe_{31} Na_{24}}$ $M_{16,2} \frac{SO_{100}^{4-}}{Fe_{68} UO_{23}^{2-}}$ $M_{22,1} \frac{SO_{89}^{4-} Cl_{11}}{Fe_{44} Na_{40} UO_{16}^{2-}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2,00$	—	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$	—	10—166

Продолжение табл. 1

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Содержание, г/л, от — до						
		Еh, мВ	pH	Минерализация, г/л	U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	V	SiO <sub>2</sub> , мг/л	
13	Урано-сульфидное; мелкогорье, лесостепь	от +415 до -195	1,8—8,6	0,1—6,6	$M_{0,1} \frac{HCO_3^{3,76} SO_4^{4,15}}{Ca_{57} Na_{38}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-6}$					8—189
					$M_{0,39} \frac{HCO_3^{3,87}}{Ca_{70} Mg_{25}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-5}$					
					$M_{3,98} \frac{SO_4^{4,98}}{Ca_{47} Na_{40}}$	$5 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-4}$					
					$M_{0,42} \frac{SO_4^{4,61} HCO_3^{3,33}}{Na_{60} Ca_{29}}$	$1 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-7}$					
					$M_{6,6} \frac{SO_4^{4,99}}{Na_{32} Fe_{19} UO_2^{2,18}}$						
14	Урано-сульфидное; мелкогорье степной зоны	—	4,7—8,0	0,1—2,0	$M_{0,12} \frac{SO_4^{1,62} Cl_{29}}{Ca_{52} Mg_{35} Na_{13}}$	$2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-3}$					10—27
					$M_{1,2} \frac{Cl_{71} HCO_3^{3,16} SO_4^{4,13}}{Na_{53} Mg_{32} Ca_{15}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}$					
					$M_{0,48} \frac{HCO_3^{3,46} Cl_{44} SO_4^{4,10}}{Ca_{42} Mg_{29} Na_{28}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}$					
15	Урано-сульфидное; мелкосопочник, полупустыня	—	1,8—7,4	0,2—3,5	$M_{0,17} \frac{SO_4^{1,71} HCO_3^{3,81}}{Ca_{63} Na_{33}}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$					6—26
					$M_{0,8} \frac{HCO_3^{3,58} SO_4^{4,43}}{Ca_{50} Na_{35}}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-2}$					
					$M_{1,2} \frac{SO_4^{4,67} HCO_3^{3,30}}{Ca_{57} Mg_{37}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-3}$	присутствует				
					$M_{3,1} \frac{SO_4^{4,85} HCO_3^{3,13}}{Ca_{67} Mg_{30}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$					
16	Урано-молибденовое; слабо всхолмленная полупустыня	—	3,0—7,5	2,0—5,0	$M_{2,04} \frac{SO_4^{4,60} Cl_{27} HCO_3^{3,13}}{Na_{54} Ca_{29} Mg_{14}}$	$3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$					16—43
					$M_{3,7} \frac{SO_4^{4,86} HCO_3^{3,11}}{Ca_{49} Na_{26} Mg_{23}}$	$5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-1}$					
					$M_{1,9} \frac{SO_4^{4,70} Cl_{24}}{Na_{51} Ca_{26} Mg_{15}}$	$2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$					
					$M_{5,0} \frac{SO_4^{4,54} Cl_{33} HCO_3^{3,12}}{Na_{58} Ca_{21} Mg_{11}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-4}$					

Продолжение табл. 1

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Содержание, г/л, от — до						
		Еh, мВ	pH	Минерализация, г/л	U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	V	SiO <sub>2</sub> , мг/л	
17	Урано-молибденовое; равнинная полупустыня	от +330 до -100	5,5—7,5	4,6—12,5	$M_{1,6} \frac{SO_4^{4,77} Cl_{21}}{Ca_{72} Mg_{25}}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-3}$					12—25
					$M_{6,8} \frac{SO_4^{4,53} Cl_{46}}{Na_{70} Ca_{18} Mg_{11}}$	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$					
					$M_{8,2} \frac{Cl_{56} SO_4^{4,41}}{Na_{68} Ca_{20} Mg_{13}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$					
					$M_{12,5} \frac{Cl_{65} SO_4^{4,34}}{Na_{70} Ca_{19} Mg_{10}}$	$8 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$					
18	Урано-молибденовое; равнинная степь	от +403 до +100	6,5—8,1	0,4—5,0	$M_{0,5} \frac{HCO_3^{3,35} Cl_{31} SO_4^{4,30}}{Mg_{41} Ca_{33} Na_{25}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-3}$					6—15
					$M_{1,4} \frac{Cl_{52} SO_4^{4,25} HCO_3^{3,23}}{Na_{68} Mg_{21} Ca_{10}}$	$1 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-3}$					
						$3 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-4}$					
						$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$					
19	Урановое и урано-молибденовое; равнинная степь	—	7,0—7,5	0,3—1,7	$M_{0,3} \frac{HCO_3^{3,61} Cl_{31}}{Na_{45} Ca_{34} Mg_{21}}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-3}$					10—18
					$M_{0,7} \frac{Cl_{45} HCO_3^{3,39} SO_4^{4,16}}{Na_{56} Mg_{26} Ca_{17}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-2}$					
					$M_{0,8} \frac{SO_4^{4,40} Cl_{30} HCO_3^{3,24}}{Mg_{67} Na_{33}}$	$1 \cdot 10^{-4}$					
					$M_{1,6} \frac{Cl_{62} HCO_3^{3,18} SO_4^{4,13}}{Na_{70} Mg_{19} Ca_{11}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$					
						$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$					
20	Урано-фосфорное; равнинный, степной	от +325 до +135	7,0—8,6	2,5—10,0	$M_{5,2} \frac{Cl_{95}}{Na_{56} Mg_{31} Ca_{13}}$	$5 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}$					4—20
					$M_{5,5} \frac{Cl_{79} SO_4^{4,17}}{Na_{60} Ca_{21} Mg_{16}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-6}$					
					$M_{10,0} \frac{Cl_{83} SO_4^{4,11}}{Na_{50} Ca_{27} Mg_{23}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$					
						$2 \cdot 10^{-6}$					

Продолжение табл. 1

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Содержание, г/л, от — до						
		Eh, мВ	pH	Минерализация, г/л	U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	V	SiO <sub>2</sub> , мг/л	
21	Урано-фосфорное; равнинный, степной	от +350 до +185	6,2—8,4	0,3—3,2	$M_{0,31} \frac{HCO^3_{65} Cl_{31}}{Mg_{38} Ca_{33} Na_{28}}$	$8 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-4}$	—	—	6—10
					$M_{0,4} \frac{HCO^3_{52} SO^4_{44}}{Na_{56} Ca_{44}}$						
					$M_{1,0} \frac{Cl_{75} HCO^3_{25}}{Na_{46} Mg_{36} Ca_{18}}$						
					$M_{3,2} \frac{Cl_{84} SO^4_{12}}{Na_{78} Ca_{20}}$						
22	То же	от +300 до +168	7,0—8,1	6,0—12,0	$M_{6,0} \frac{Cl_{90} SO^4_9}{Na_{61} Ca_{22}}$	$6 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—	6—15
					$M_{9,1} \frac{Cl_{81} SO^4_{17}}{Na_{47} Ca_{29} Mg_{24}}$						
					$M_{11,3} \frac{Cl_{98}}{Na_{57} Mg_{33}}$						
23	Урано-молибденовое, с углистым веществом; равнина, пустыня	от +120 до —177	6,5—8,2	0,7—5,8	$M_{1,1} \frac{Cl_{52} SO^4_{12}}{Na_{68} Ca_{28}}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-5}$	—	—	0,0—14
					$M_{5,6} \frac{Cl_{70} SO^4_{23}}{Na_{85} Ca_{12}}$						
24	Урановое и урано-сульфидное с углистым веществом пустыня, равнина	от +290 до —254	4,4—8,3	1,9—4,0	$M_{1,9} \frac{Cl_{65} SO^4_{23} HCO^3_{12}}{Na_{85} Ca_{15}}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $2,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	4—12
					$M_{2,5} \frac{Cl_{69} SO^4_{31}}{Na_{61} Ca_{21} Mg_{14}}$						
					$M_{2,5} \frac{Cl_{70} SO^4_{24}}{Na_{62} Mg_{20} Ca_{18}}$						
					$M_{5,3} \frac{Cl_{82} SO^4_{13}}{Na_{81}}$						

Продолжение табл. 1

Номер примера	Тип оруденения; ландшафтные условия	Гидрохимическая характеристика, от — до			Содержание, г/л, от — до						
		Eh, мВ	pH	Минерализация, г/л	U	Mo	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	V	SiO <sub>2</sub> , мг/л	
25	Собственно урановое с углистым веществом	от +219 до —100	6,8—8,3	1,0—4,0	$M_{1,0} \frac{Cl_{50} HCO^3_{32} SO^4_{18}}{Na_{89} Ca_7}$	$1 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	5—11
					$M_{1,7} \frac{Cl_{60} SO^4_{34}}{Na_{96}}$						
					$M_{4,0} \frac{Cl_{80} SO^4_{27}}{Na_{74} Cl_{16} Mg_{10}}$						
26	Урано-селеновое с битумом пустыня, равнина	от +218 до —110	7,0—8,5	0,6—3,2	$M_{1,1} \frac{SO^4_{70} HCO^3_{18} Cl_{12}}{Na_{56} Ca_{23} Mg_{21}}$	$6 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	4—7
					$M_{1,3} \frac{SO^4_{65} HCO^3_{18} Cl_{17}}{Mg_{50} Na_{38} Ca_{12}}$						
					$M_{1,35} \frac{Cl_{47} SO^4_{41} HCO^3_{12}}{Na_{68} Ca_{18} Mg_{14}}$						
					$M_{2,0} \frac{SO^4_{62} Cl_{31}}{Ca_{41} Na_{31} Mg_{25}}$						

в равнинных и слабо всхолмленных пустынных и полупустынных зонах (см. табл. 1, примеры 16, 17, 22—25). На этих месторождениях натрий (+калий) часто обнаруживается в количестве 50—96% от суммы катионов, и воды имеют существенно натриевый, сульфатно-хлоридный и хлоридно-сульфатный и реже хлоридный и сульфатный состав.

В других районах существенно натриевые воды в зоне активного водообмена урановых месторождений встречаются реже. Однако на некоторых месторождениях (см. табл. 1, примеры 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 20, 21 и др.) воды с содержанием натрия 50—95% от суммы катионов распространены широко. В зоне затрудненного водообмена и в верхней части зоны относительно застойных вод натрий всегда преобладает над другими катионами.

Существенно кальциевые воды наиболее широко развиты в зонах активного водообмена урановых месторождений как в СССР, так и за рубежом. Это обычно слабо минерализованные кальциево-натриевые и кальциево-магниевые, реже натриево-кальциевые и магниевые-кальциевые воды.

Магний встречается в количестве более 10% от суммы катионов почти во всех подземных водах. Сравнительно редко наблюдается преобладание его над остальными катионами. Подземные

воды зоны активного водообмена с преобладанием магния в СССР отмечались редко. Это преимущественно магниево-кальциевые, магниево-кальциево-натриевые и реже магниево-натриевые воды.

Другие ионы встречаются в значительно меньших концентрациях. Однако в зонах окисления урано-сульфидных месторождений, богатых пиритом (см. табл. 1, примеры 7, 10, 12, 13), иногда формируются воды, обогащенные железом. Состав этих вод сульфатный, реже гидрокарбонатно-сульфатный, железисто-натриевый, натриево-железистый и железисто-урановый. На некоторых урано-сульфидных месторождениях (см. табл. 1, примеры 10, 11) образуются урано-железистые и урано-кальциево-магниевые кислые или нейтральные сульфатные и сульфатно-карбонатные воды. На других месторождениях количество железа колеблется от нескольких миллиграмм до 80 мг/л. На некоторых рудопроявлениях в высокогорных районах и районах развития многолетней мерзлоты встречены весьма пресные воды с минерализацией 0,01—0,13 г/л, кремнисто-гидрокарбонатные и гидрокарбонатно-кремнистые воды, а на сульфидно-урановых месторождениях — кислые сульфатные алюминиево-железистые воды (см. табл. 1, примеры 10, 1, 2).

Остальные элементы встречаются в подземных водах в подчиненных количествах. В табл. 1 приведены содержания основных химических элементов, входящих в состав урановых минералов. Большинство из этих элементов находится в ионной форме.

Коллоидная группа веществ в подземных водах обычно незначительна, хотя отдельные соединения, находящиеся в коллоидном состоянии, представляют большой интерес, например, с точки зрения миграции таких трудноподвижных элементов как кремний, железо и алюминий [Чухров Ф. В., 1955 г.]. Коллоидная форма миграции химических элементов особенно характерна для районов влажного климата и кислых вод, богатых органическими веществами. В частности, изучение надмерзлотных вод северо-запада Сибирской платформы показало, что большая часть марганца, мышьяка, молибдена, титана и ванадия находится в водах в коллоидной форме. Для районов с сухим климатом коллоидная форма нахождения элементов в подземных водах менее характерна.

Один и тот же элемент в зависимости от кислотно-щелочных условий может находиться в водах в различных формах. Алюминий и трехвалентное железо в кислых водах преимущественно встречаются в виде ионов, а в щелочных — в коллоидном состоянии. Кремний в щелочных условиях находится в истинно растворенном состоянии, а в кислой — в виде коллоидов.

Следует иметь в виду, что формы кремнекислоты, полученные расчетным путем, не вполне подтверждаются экспериментальными данными, и некоторые исследователи считают, что кремнекислота находится в природных водах главным образом в истинно растворенной форме. По крайней мере Д. В. Грунер [Gruner I. W., 1952] получил силикаты уранила при стоянии и нейтрализации кислых (рН 4—5) сульфатных урансодержащих растворов. При этом источником кремнекислоты было стекло посуды, за счет которого

в раствор поступило 8—14 мг/л кремнезема. В природных условиях в кислых растворах силикаты уранила (см. гл. 4, пример IV) замещаются фосфатами уранила.

В зоне гипергенеза урановых месторождений содержание кремния изменяется от 0,0 до 189 мг/л (см. табл. 1). Относительно обогащены кремнекислотой весьма пресные воды высокогорных (примеры 10, 11), арктических районов и районов распространения многолетней мерзлоты (см. табл. 1, примеры 1—4), где  $\text{SiO}_4^{2-}$  нередко становится преобладающим компонентом в воде. Класс весьма пресных силикатных вод рассматривается как начальная стадия формирования химического состава природных вод. Устойчив он в гипергенной зоне при слабой концентрации солей (до 100 мг/л). При повышении минерализации гидросиликатные воды переходят в класс гидрокарбонатных. Обогащенность вод высокогорных районов кремнием объясняет, очевидно, причину образования силикатов уранила при окислении ураносульфидных руд (см. примеры 10, 11), по которым в других районах формируются фосфаты и арсенаты уранила.

В повышенных количествах кремний отмечается в очень кислых сульфатных водах, а также в минеральных углекислых водах. Содержания 166—189 мг/л  $\text{SiO}_2$  установлены на урановых месторождениях (см. табл. 1, примеры 12, 13) в кислых (рН 2—3) сульфатных водах. В углекислых холодных водах количество кремнезема достигает 100 мг/л, а в горячих — 150 мг/л.

Кремнекислота хорошо растворяется в термальных и щелочных водах. В области современного вулканизма кремнекислота накапливается в горячих и перегретых водах (100—250°С) до 800 мг/л. И, наконец, очень большое содержание кремнекислоты (3,97—5,2 г/л) приводится в некоторых работах [Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия, 1975 г.] для холодного (~12°С), щелочного (рН 11,6) хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого источника около горы Шаста в Калифорнии (США).

В подземных водах урановых месторождений фосфор определяется в количествах от  $< 1 \cdot 10^{-6}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$  г/л (см. табл. 1). Самые низкие содержания его характерны для слабоминерализованных нейтральных и слабощелочных вод. Повышенные концентрации фосфора отмечаются в кислых водах.

Фосфор в природных водах находится главным образом в виде ортофосфорной кислоты и ее ионов  $\Sigma \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4^0 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$ . Доля ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ , в форме которых фосфор входит в состав минералов уранила, зависит главным образом от рН. Максимальная величина ортофосфорного иона характерна для щелочных вод. В нейтральных и кислых растворах она снижается до ничтожно малых величин. Поэтому, несмотря на высокие содержания фосфора в кислых водах, образование фосфатов уранила в них крайне ограничено и происходит преимущественно при нейтрализации растворов (см. гл. 3), когда доля ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  увеличивается. С другой стороны, ввиду слабой растворимости в нейтральных и слабощелочных водах апатита — главного минерала

фосфора в земной коре — даже на урано-фосфатных месторождениях при низком содержании дисульфидов в рудах фосфаты уранила не образуются.

Содержание мышьяка в урановых месторождениях (см. табл. 1) изменяется от  $<1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  г/л. Максимальное количество его установлено в кислых водах, образующихся при окислении урано-молибденовых руд с самородным мышьяком. Возможно и более высокое содержание мышьяка, например, в источнике Витриоль при pH 2,12 было установлено  $3,5 \cdot 10^{-1}$  г/л его в воде [Моенке Н., 1956 г.].

Мышьяк, как элемент переменной валентности, в подземных водах находится в различных формах в зависимости от величины окислительно-восстановительных потенциалов и pH растворов. В зоне гипергенеза урановых месторождений он может быть в растворе в трех- и пятивалентной форме, главным образом в виде ионов  $\text{HAsO}_3^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Доля  $\text{AsO}_4^{3-}$ , в форме которой он входит в арсенаты уранила, заметна только при положительных Eh в пределах тех значений pH (от 4 до 8,5), которые наиболее характерны для подземных вод урановых месторождений. При этом  $\text{AsO}_4^{3-}$  преобладает только в сильно щелочном поле (рис. 2), тогда как в сильно кислых водах отмечаются главным образом недиссоциированные молекулы  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Поля устойчивости сверху и снизу ограничены линиями разложения воды (пунктир с точкой на рисунке). Пространство выше линии равновесия соответствует «полю устойчивости» пятивалентного мышьяка, ниже линии — «полю устойчивости» трехвалентного мышьяка.

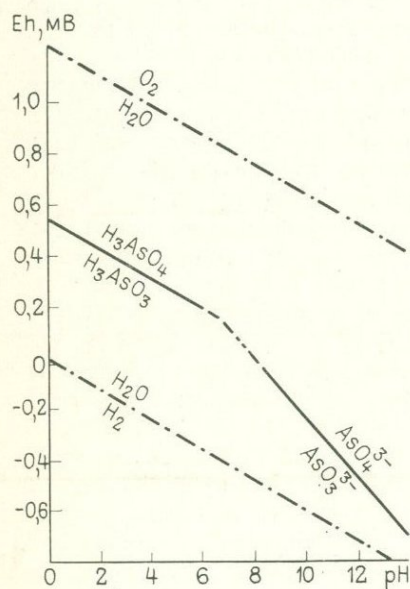


Рис. 2. Поля устойчивости трех- и пятивалентного мышьяка (+25° С, давление 1 бар, концентрация As  $1 \cdot 10^{-7}$  М). По А. А. Резникову и др. [1970 г.].

Часть линии в центре, обозначенная пунктиром, отвечает значениям pH, при которых одни формы существования мышьяка переходят в другие

как в сильно кислых водах отмечаются главным образом недиссоциированные молекулы  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Поля устойчивости сверху и снизу ограничены линиями разложения воды (пунктир с точкой на рисунке). Пространство выше линии равновесия соответствует «полю устойчивости» пятивалентного мышьяка, ниже линии — «полю устойчивости» трехвалентного мышьяка.

Закономерности водной миграции ванадия — еще одного важного осадителя уранила — к настоящему времени недостаточно изучены. Неясны формы и валентность ванадия, в которых он присутствует в водах. Учитывая возможность его нахождения при различной валентности, метод анализа предусматривает окисление ванадия до пятивалентного и определение элемента при этом состоянии.

На основании анализа ионных потенциалов В. М. Гольдшмидта [Основные идеи геохимии, 1933 г.] можно считать, что боль-

шой устойчивостью в кислых водах должны обладать ионы  $V^{3+}$  с ионным потенциалом  $> 2,4 < 3$ , однако эти условия могут создаваться только в бескислородной восстановительной обстановке, так как  $V^{3+}$  легко окисляется в  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ . Ион  $V^{4+}$ , входящий в группу элементов с ионным потенциалом от 2,8 до 6,3, подвижен в щелочных растворах, но неустойчив в нейтральной среде, наиболее распространенной в природных условиях слабовосстановительной обстановки, где эта форма валентности ванадия может встречаться. И, наконец,  $V^{5+}$ , входящий в группу элементов с высоким ионным потенциалом (более 9), обладает большей подвижностью в щелочных и нейтральных водах.

В. Н. Холодов [Ванадий, 1968 г.] относит ванадий к слабоподвижным элементам в зоне гипергенеза и причисляет его к одной группе с бериллием. В урановых рудах коры выветривания он накапливается интенсивнее Fe (III), Zr, K, Al и др., (см. гл. 3). По данным Е. Е. Беляковой и др. [Гидрохимический метод..., 1962], содержание ванадия в подземных водах изменяется от  $4 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л. По данным Е. П. Муликовской [1964 г.], в нейтральных растворах содержание ванадия не поднимается выше  $2 \cdot 10^{-4}$  г/л. На урановых месторождениях ванадий определялся в ограниченных случаях (см. табл. 1), где его количество поднималось до  $5 \cdot 10^{-2}$  г/л, т. е. значительно выше тех величин, которые характерны для подземных вод других рудных месторождений. При этом повышенное содержание его (до  $n \cdot 10^{-2}$  г/л) характерно и для слабо восстановительных вод.

Интересно наблюдение Е. Е. Беляковой с соавторами, которые отмечают, что ванадий склонен к накоплению в подземных водах, так как в больших количествах он обнаружен в соленых водах четвертичных образований равнинного ландшафта, что хорошо согласуется с вышеприведенными теоретическими положениями.

Содержание молибдена в подземных водах (см. табл. 1) изменяется от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  г/л. Предельные значения его намного превышают максимальные концентрации молибдена, которые приводятся в литературе [Виноградов В. И., 1957 г.; Гидрохимический метод..., 1962; Овчинников А. М., 1970 г.] для подземных вод молибденовых месторождений. Такое явление объясняется, по-видимому, тем, что на многих урановых месторождениях, как будет показано в гл. 3, разлит главным образом нордизит (фемолит) — минерал крайне неустойчивый в гипергенных условиях, тогда как на молибденовых месторождениях в первичных рудах распространен в основном молибденит, причем наиболее устойчивая в гипергенных условиях гексагональная форма его. К тому же молибденит на многих молибденовых месторождениях связан с кварцевыми жилами. Монолитный кварц изолирует молибденит от подземных вод. Поэтому наиболее высокое содержание молибдена зафиксировано в подземных водах урановых месторождений.

Подземные воды почти всегда содержат то или иное количество органического вещества. Большая часть его находится в растворе в коллоидном состоянии, часть — в истинно растворенном.

Суммарная величина его в воде обычно определяется по количеству кислорода, расходуемого на окисление органического вещества. Чаще всего окисляемость измеряется десятками и сотнями долями миллиграмма кислорода на литр воды. Исключение составляют воды нефтяных и угольных месторождений, в том числе урано-угольных и урано-битумных, а также поверхностные воды гумидных районов с широким распространением заболоченных площадей, для которых характерны низкий рН и высокая окисляемость, достигающая десятков и сотен миллиграммов  $O_2$  на литр воды. В связи с последним в таких районах происходит формирование около поверхности минералов уранила, содержащих четырехвалентный уран — темно-зеленый отенит и др., а также замещение силикатов, арсенатов и гидроокислов фосфатами уранила (см. гл. 4, пример IV и др.).

В общем случае выделяются два источника поступления органического вещества в подземные воды: 1) органическое вещество, приносимое сверху с поверхностными водами, особенно водами, инфильтрующимися из заболоченных территорий; 2) органическое вещество, растворяющееся в процессе циркуляции вод по порам, содержащим его. Поверхностные воды, просачиваясь через почвенный покров, вымывают из него часть гумусовых веществ и других промежуточных продуктов распада и гумификации организма. По мере просачивания вглубь воды постепенно теряют эти вещества. Поэтому воды нижних горизонтов водоносных систем обычно содержат их меньше. Однако если водовмещающие породы обогащены органическим веществом, подземные воды характеризуются высокой насыщенностью им и в глубоких горизонтах. Подземные воды некоторых артезианских бассейнов содержат  $C_{орг}$  в количествах от 0,2 до 215,5 мг/л [Швец В. М., 1964 г.].

Другие вещества и элементы имеют меньшее значение при гипергенных преобразованиях урановых руд, поэтому распространенность их в подземных водах здесь не рассматривается. Можно рекомендовать некоторые основные работы [Алекин О. А. Основы гидрохимии, 1960; Гидрохимический метод..., 1962; Овчинников А. М. Гидрогеохимия, 1970; Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов..., 1973; Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия, 1975; и др.], в которых можно найти данные по миграции в подземных водах других химических элементов.

#### УРАН В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

В зоне гипергенеза урановых месторождений подземные воды, просачивающиеся через рудные тела, содержат уран от  $n \cdot 10^{-6}$  до 2,5 г/л. За пределами рудных тел концентрация урана понижается до  $1 \cdot 10^{-6}$  и реже до  $1 \cdot 10^{-7}$  г/л.

Содержание урана в водах зависит от ряда факторов: рН и Eh вод, количества растворенных в воде  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ; состава руд и их проницаемости, положения урановой минерализации по отношению к уровню подземных вод и др. [Смирнов А. А., Щерба-

ков А. В., 1957; Германов А. И. и др., 1959 г.; Германов А. И., 1963 г.; Лисицин А. К., 1975; Радиогидрогеологический метод поисков..., 1975; и др.].

В целом воды зоны просачивания более обогащены ураном в сравнении с зоной насыщения, если они фильтруются через полностью окисленные руды. Наиболее интенсивное растворение урана (до 2,5 г/л) отмечается в участках просачивания вод через окисляющиеся черниве-сульфидные руды, где формируются кислые ( $pH < 5$ ) сульфатные воды (см. табл. 1, примеры 10, 12, 13).

Достаточно высокие количества урана (до 0, *n* г/л), отмечаются в водах, близких к нейтральным, с  $pH$  от 6 до 8. На месторождении высокогорного района (см. табл. 1, пример 11) автором были опробованы воды с 0,122 г/л урана;  $pH$  вод — 6,8, минерализация 0,36 г/л; состав — сульфатно-гидрокарбонатные уран-кальциево-магниевого. Вода просачивалась через черниевые руды после дождей.

Воды, фильтрующиеся через смешанные руды (черни, настуран, коффинит, браннерит и минералы уранила), содержат уран обычно в меньших количествах — от  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л. В зоне насыщения растворимость урана в подземных водах понижается. Наиболее обогащены ураном (до  $5 \cdot 10^{-2}$  г/л) кислородсодержащие воды зоны насыщения в участках циркуляции их через черниевые руды. В местах развития руд, представленных настураном, коффинитом, браннеритом, воды еще беднее ураном. В зоне бескислородных вод процесс растворения урановых минералов носит ограниченные размеры. Наибольшее обогащение ураном характерно для бескислородных вод, насыщенных  $CO_2$ . При этом самое высокое содержание урана достигает  $3 \cdot 10^{-4}$  г/л. Обычно в углекислых бескислородных водах количество урана изменяется от  $n \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л. Помимо урана в воде ряда углекислых источников отмечается повышенное содержание Si, As, Fe и других элементов. Содержание урана в углекислых водах зависит от ряда факторов, из них наиболее важными являются: количество  $CO_2$  своб., Eh вод, а также обогащенность ураном пород, по которым циркулируют углекислые воды [Куцель Е. Н., Черников А. А., 1975 г.; Серебренников В. С., 1975 г.].

#### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Изучение изотопного состава широко проведено в СССР и за рубежом. Наиболее полно этот вопрос освещен в работах В. В. Чердынцева [1969, 1973 г.], П. И. Чалова [1969], В. И. Малышева и др. [1971], И. Е. Старика [Ядерная геохронология, 1961 г.], К. Е. Иванова, Л. С. Евсеева, А. И. Перельмана [1974], Н. Г. Сыромятникова и др. [Радиоактивные элементы..., 1976], а за рубежом И. Н. Рошольта и К. П. Ферреера [Rosholt I. N., Ferreira C. P., 1965]; Р. З. Бланшарда [Blanchard R. Z., 1965 г.], Д. З. Тербера [Thurber D. Z., 1965 г.] и др. Изучал миграцию радиоэлементов в подземных водах и автор данной работы. В настоящее время ус-

тановлено, что различная миграционная способность радиоэлементов и их изотопов связана с различием химических и радиоактивных свойств элементов и изотопов. В общем установлена такая последовательность при переходе в природные воды радиоактивных элементов:  $Rn > Ra > U > Th > Pa$ .

Большая гипергенная подвижность урана по сравнению с торием и протактинием объясняется различием их химических свойств. Все соединения тория в близповерхностных условиях мало растворимы в природных водах и  $Th/U$  отношение в водах рек, озер и морей изменяется от  $1 \cdot 10^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$ , вместо 3,8, характерного в среднем для горных пород. Содержание урана в природных водах выше ( $1 \cdot 10^{-7}$  г/л) и подвержено значительным колебаниям (см. табл. 1). Радий и радон, как продукты распада  $U^{238}$  и других промежуточных изотопов, при вылете  $\alpha$ -частиц испытывают действие энергии «отдачи», которой хватает на то, чтобы преодолеть сотни межузловых расстояний кристаллической решетки. Поэтому атомы этих элементов переходят в одно из нарушений минерала, по которому циркулируют капиллярные воды. При этом насыщение природных вод идет значительно быстрее для короткоживущих изотопов, чем для долгоживущих, так как при взаимодействии природной воды и минералов радиоизотопы выделяются по закону накопления:

$$x = x_0 (1 - e^{-\lambda x^t}),$$

где  $x$  — радиоизотоп, определяемый в воде,  $x_0$  — максимальная концентрация, которая может накопиться в воде в условиях данной системы,  $\lambda x^t$  — его вероятность распада.

Вероятность распада радона ( $\lambda Rn$ ) с малым периодом полураспада ( $T=3,82$  дня) в 150 тыс. раз больше, чем радия ( $T=1622$  года), и воды практически насыщаются радоном через 10 дней, а радием — через несколько тысяч лет. Но скорость накопления радиоактивных элементов в подземных водах зависит, безусловно, не столько от действия ядерных процессов, сколько от физико-химических факторов и радиоактивности водоносных пород. Например, при высоком содержании радиоэлементов в породах воды быстрее ими насыщаются по сравнению с породами, обедненными этими элементами. В хорошо водопроницаемых породах воды быстрее насыщаются радиоэлементами, чем в плотных малопроницаемых. Поэтому, например, повышенное содержание радона в водах свидетельствует не только о высокой радиоактивности окружающих пород, но и о их разрушенности, что приводит к увеличению коэффициента эманирования.\*

Содержание радона зависит также от температуры водоносных пород, их минерализации, степени раскрытости структур и других факторов. В некоторых закрытых структурах радон накапливается в значительных количествах даже при низкой радиоактивности пород, а в урановых рудах его концентрации достигают 50 000 эман ( $5 \cdot 10^{-6}$  кюри/л). Ввиду лучшей проницаемости и меньшей радиоактивности осадочных пород среднее содержание радона в них

равно 10 эман, а в кислых магматических породах — 100 эман.

Насыщенность вод радием также зависит от ряда факторов: содержания его в водоносной породе, состава и структуры породы, химического состава вод и др. Так, ввиду плохой растворимости карбонатных и сульфатных солей его, радий легко выпадает из карбонатных и сульфатных растворов (травертины, радиобарит и др.). Он легко сорбируется лимонитом, окислами марганца, кремнистыми соединениями и др. Сочетание перечисленных факторов и приводит к тому, что содержание его изменяется в природных водах от  $3 \cdot 10^{-15}$  (самое низкое содержание в воде у поверхности океана) до  $6 \cdot 10^{-7}$  г/л (наиболее высокие содержания в хлор-кальциевых водах глубинных горизонтов с урано-битумным оруденением).

Первую сводку по содержанию радиоактивных изотопов в природных водах сделал В. В. Чердынцев, который установил: 1) повышенное (до 7—8) отношение  $U^{234}/U^{238}$  для вод районов оруденения; 2) обогащение молодых вод короткоживущими изотопами:  $Ra^{223}$  и  $Th^{234}$  и в меньшей мере ионием ( $Th^{230}$ ) при содержании урана  $n \cdot 10^{-6}$  г/л и меньше. П. И. Чалов и др. [1959 г.] установили, что относительная миграционная способность  $Th^{234}$  в зоне гипергенеза урановых месторождений в 10—100 раз ниже урана. Н. Г. Сыромятников выделяет две группы месторождений, характеризующихся различными особенностями миграции урана. Воды жильных месторождений отличаются пониженными значениями отношения  $U^{234}/U^{238}$  по сравнению с водами вмещающих пород. В водах, дренирующих рудные тела метасоматического происхождения, напротив, наблюдаются более высокие значения отношения  $U^{234}/U^{238}$ , чем в водах вмещающих пород. Большие работы в этом направлении проведены В. И. Малышевым и др. [1971], К. Е. Ивановым [Евсеева Л. С. и др., 1974] и др.

Значительные колебания в изотопном составе урана установлены для области питания и вод, просачивающихся через рудные тела на месторождениях, залегающих в осадочном чехле области разгрузки. Так, для вод гранитов области питания месторождений, приуроченных к песчаникам, отмечается колебание отношений  $U^{234}/U^{238}$  от 2,5 до 4,4; для вод конгломератов области питания — от 5,5 до 4,1, тогда как в водах, омывающих черниевые руды в песчаниках области разгрузки, это отношение снижается до 1,1. Воды коренных пород области питания торфяника полуаридной зоны имеют повышенное отношение  $U^{234}/U^{238}$  (1,12—1,60) и низкие значения  $Io/U^{238}$  (0,002—0,08). В то же время в водах самого торфяника отмечается высокое отношение  $U^{234}/U^{238}$  (1,48—1,78) и низкое отношение  $Io/U^{238}$  (0,018—0,65). На некоторых месторождениях в водах из рудных скважин с содержанием урана  $1—4 \cdot 10^{-5}$  г/л и радия до  $2 \cdot 10^{-10}$  г/л отношение  $U^{234}/U^{238}$  достигает 10, иногда больше, и всегда отмечается низкое отношение  $Io/U^{238}$  (0,33—0,005).

Таким образом, в природных водах отмечается широкое колебание отношения  $U^{234}/U^{238}$ , при этом в водах, просачивающихся

через рудные тела с настурановым, коффинитовым и браннеритовым оруденением, оно часто находится около единицы, хотя бывают и высокие значения — до 16. Миграционная способность тория и всех его изотопов в основном ниже миграционной способности урана, и только в некоторых редкометалльных месторождениях при низком содержании урана в водах установлено преобладание радиотория и тория над ураном. На урановых месторождениях миграционная способность иония в десятки — сотни раз ниже миграционной способности урана.

#### ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Экспериментальные данные о формах нахождения урана в подземных водах весьма ограничены, что объясняется методическими трудностями их определения. Установлено [Старик И. Е. и Колядин Л. Б., 1957 г.], что при содержании карбонатного иона больше  $n \cdot 10^{-6} N$  (рН 7,5 при  $p \text{CO}_2 \sim 5 \cdot 10^{-4}$  бар) уран в океанической воде находится в ионно-дисперсном состоянии, что дает основание предполагать наличие уранил-карбонатных комплексов. Если содержание карбонатного иона меньше  $n \cdot 10^{-6} N$  (рН  $> 7,5$  при  $p \text{CO}_2 \sim 5 \cdot 10^{-4}$  бар), уран в воде находится в виде продуктов гидролиза, адсорбированных на кремнийсодержащих коллоидных частицах взвеси; допускается также возможность существования ураноорганических форм.

По данным Б. Н. Ласкорина и др. [1959 г.], в озерной слабощелочной воде (рН 8,4—8,7) с высоким содержанием карбонатов подавляющая часть урана находится в виде трикарбонато-уранила  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ . Некоторое количество урана в этой воде имеет положительный заряд (по-видимому,  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ), кроме того, вероятно, уран частично находится в виде уранил-органических комплексов, а также в сорбированном состоянии на взвесах органического и минерального происхождения.

Л. С. Евсеева и др. [1974] изучали подземные воды некоторых урановых месторождений методом электродиализа, проводя его в обычном приборе типа Паули с целлофановыми перегородками. По полученным данным, в водах с колебанием рН от 6 до 7 и содержанием урана от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  г/л большая часть элемента (от 40 до 80%) несет положительный заряд. В этом случае, по-видимому, ионами урана являются  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ . Некоторая часть элемента в количестве от 6 до 40% его общего содержания оставалась, вероятно, в виде недиссоциированных молекул, коллоидных частиц или полимеризованных ионов. Остальная часть ионов урана несет отрицательный заряд — различные анионы.

М. Б. Серебрякова [1964] произвела исследование пластовых вод зоны окисления собственно урановых руд (см. табл. 1, пример 25). Опробованные ею воды характеризовались высоким содержанием урана (от  $1,56 \cdot 10^{-4}$  до  $2,6 \cdot 10^{-2}$  г/л) и большим количеством карбонатных ионов. М. Б. Серебрякова пришла к выводу,

что коллоидальная форма урана в изученных ею водах отсутствует. Почти весь уран (95—98%) находится в виде комплексного иона. Следовательно, помимо ограниченного количества экспериментальных определений форм нахождения урана в природной воде, большинство произведенных исследований носит лишь качественный характер. Многие выводы о формах нахождения урана в подземных водах основаны на предположениях или допущениях.

Ввиду методических трудностей определения форм нахождения урана экспериментальными методами стали применяться физико-химические расчеты, успешно вводимые в геологию Р. М. Гаррельсом, В. И. Лебедевым, Г. Б. Наумовым и др. А. К. Лисицин [1962 г.] предложил расчетный метод определения форм нахождения урана в пластовых водах и условий равновесия этих форм с твердой  $UO_2$ . На основании таких расчетов он вслед за Г. Б. Наумовым пришел к выводу, что основной формой существования урана в большинстве природных вод с  $pH < 6,5$  является уранил-карбонатный комплекс.

Однако следует учитывать, что все физико-химические константы, используемые в расчетах, выведены для чистых водных растворов, соединений уранила и какого-либо одного из других компонентов. Известно, что характер минерализации наиболее распространенных подземных вод определяют хлориды, сульфаты и карбонаты, поэтому предполагают, что именно с этими анионами вероятнее всего происходит комплексообразование в естественных условиях. Уранил образует прочные сложные комплексы с фосфатными, арсенатными, ванадатными, силикатными и молибдатными ионами, которые содержатся иногда в подземных водах в более высоких количествах, чем уран (см. табл. 1). Именно с этими ионами образованы многочисленные минералы уранила (см. гл. 1). К сожалению, в литературе практически отсутствуют сведения об устойчивости таких комплексов в водных растворах. Известны лишь некоторые данные об уранилфосфатных комплексах в водных растворах [Baes С. F., 1965 г. и др.]. На основании этих данных, а также констант растворимости фосфатов и арсенатов уранила [Чухланцев В. Г., Степанов С. И., 1956 г.] можно считать, что в подземных водах, циркулирующих в зоне гипергенеза урановых месторождений, существуют в заметных количествах комплексы  $[UO_2H_3PO_4]^{2+}$ ,  $[UO_2(H_3PO_4)_2]^+$  и др. Очевидно, аналогичные комплексы в водных растворах образует уранил с арсенатными ионами и близкие — с ванадатными.

На урано-битумных, урано-угольных и других месторождениях, залегающих в осадочных породах, содержащих органические вещества, в водах зоны гипергенеза в значительных количествах встречаются уранилорганические комплексы. Известно, что в миграции металлов в почве большую роль играют внутрикомплексные соединения металлов с органическими веществами — гуматами и органическими кислотами. По данным некоторых исследователей, комплексные золи железа и алюминия с  $SiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $PO_4^{3-}$  и гумусовыми кислотами устойчивы по отношению к коагулирую-

щему действию электролитов в широком диапазоне величин рН (от 4 до 11).

Д. Мартин [Martin J., 1962] доказал, что действие растворов уранилкарбонатов Li, Na, K, Mg, Ca на гумусовую кислоту ведет к образованию гуматов, содержащих уранил и какой-либо другой катион. 100 г гумусовой кислоты фиксирует более 38 г урана в форме уранила.

В подземных водах нефтяных районов количество органического вещества достигает 212,5 мг/л. Содержание урана в водах зоны гипергенеза урано-битумных месторождений обычно изменяется от десятков до тысячных долей мг/л ( $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-7}$  г/л).

Следовательно, количество органического вещества, обнаруженного в нефтяных районах, практически достаточно для связывания большей доли, если не всего урана, растворенного в водах зоны гипергенеза урано-битумных месторождений.

Таким образом, природные воды, в отличие от искусственных растворов, характеризуются очень сложным составом. Поэтому применять физико-химические расчеты для определения форм нахождения урана в природных водах можно только при наличии подробного химического анализа их. Помимо обычного шестикомпонентного состава, рН и Eh, в пробах, используемых для таких расчетов, необходимы определения органического вещества, фосфора, кремния, мышьяка, ванадия, молибдена. В случае присутствия значительного количества последних компонентов определение форм нахождения урана в природных водах расчетным путем в настоящее время практически не имеет смысла, так как мы не знаем констант нестойкости ураниловых комплексов с большинством из перечисленных выше компонентов.

Существенным недостатком в применении расчетных физико-химических методов, основанных на законе действующих масс, является также то, что в основе их лежит положение о состоянии химического равновесия в системе. Такого состояния в подземных водах, особенно в зоне гипергенеза, обычно нет. Для вод этой зоны характерны неравновесные и метастабильные состояния. Поэтому результаты физико-химических расчетов в гидрогеохимии, как и вообще в геохимии, иногда можно использовать только для качественного решения вопроса, всегда сопоставляя их с наблюдаемыми в природе явлениями и оценивая теоретические расчеты наблюдаемыми фактами. «Гидрохимию нельзя охватить, основываясь только на данных современной химии и физической химии. Она сейчас, как и столетия раньше, охватывает множество проблем, которые выходят за рамки современной физики и химии. Можно думать, что так будет всегда, так как по мере улучшения методов физики и химии в гидрохимии открываются новые неганданные явления, которые остаются за пределами опытного знания данного исторического момента. Сложные природные явления никогда нацело не охватываются научными построениями» [Вернадский В. И., 1960, т. IV, кн. 2 с. 208.].

## ДРУГИЕ ФАКТОРЫ,

### ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕР РАЗВИТИЯ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гидродинамическая и гидрохимическая зональность, а следовательно, и особенности гипергенных процессов зависят от ряда других факторов. Среди них выделяют региональные, или общие, влияющие более или менее одинаково на приповерхностное изменение руд всех месторождений определенного района, и локальные, воздействующие на ход экзогенных процессов одного месторождения или его части. Совокупное действие региональных и локальных факторов на изменение руд и пород определяет современное состояние зоны гипергенеза конкретного месторождения или рудного тела.

## РЕГИОНАЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ

К региональным факторам относятся климат, особенности металлогении и химический состав вод рудного региона, его рельеф, продолжительность и история развития гипергенных процессов и т. п., определяющие районные особенности изменения руд и пород в экзогенных условиях.

### *Климат*

Наибольшее влияние на гипергенез руд и пород оказывают количество осадков и среднегодовая температура, которые определяют расчленение земной поверхности на климатические зоны: тундра, леса, степи, пустыни и др.

Современный климат определяет процессы, происходящие в настоящий период, и в любой климатической зоне встречаются древние зоны гипергенеза, сформированные в иных условиях, часто резко отличных от тех, которые наблюдаются в настоящий момент. Тем не менее, в зонах гипергенеза, сформированных в древние периоды, современный климатический режим накладывает специфические черты, особенно отчетливо проявляемые в самых верхних горизонтах.

**В тундрах** низкие температуры воздуха и сплошное распространение многолетней мерзлоты определяют малую скорость процессов современного окисления и исключают значительную подземную циркуляцию воды в верхних горизонтах земной коры. Химическое выветривание идет очень медленно. Даже легко окисляющиеся сульфиды в районе тундр часто находятся на выходах рудных тел на дневную поверхность практически без изменений. Н. И. Сафронов [1957 г.] показал, что в горных районах Северо-Востока СССР сульфиды мигрируют механическим путем, накапливаясь в аллювиальных отложениях. Благодаря таким валунам с сульфидами медно-никелевых руд было открыто Талнахское месторождение в Норильско-Пясинской долине [Старосельцев В. С., 1965 г.]. В районах интенсивного оледенения Канады и Швеции крупные

обломки сульфидных руд прослеживаются в веерах выноса ледников, по которым выявлено несколько месторождений [Грин Е., 1964 г.; Дрейманис А., 1964 г.]. В условиях низкотемпературного выветривания на территории СССР эндогенные урановые минералы (настуран, уранинит, браннерит) встречены в аллювиальных и делювиальных отложениях вблизи выходов урановых рудопроявлений на дневную поверхность. В большинстве месторождений урана, расположенных в тундре и лесотундре (Эльдорадо в Канаде, Росс Адамс, Атом Марьета, Каролэн и другие рудопроявления на Аляске) характерны слабо проявленные и неглубокие зоны окисления. В районе Большого Медвежьего озера окисленные минералы встречаются обычно в очень небольших количествах только около поверхности в виде тонких пленок и налетов по трещинам [Kidd D. F., Haусock M. H., 1935 г.]. Выходы рудных тел месторождения Росс Адамс [Мак-Кеветт Е., 1959 г.] также очень слабо гипергенно изменены. Окисленные минералы здесь встречаются в небольших количествах только около поверхности, а руда, отрабатываемая карьером, от поверхности до глубины 7 м, содержит главным образом неокисленные минералы, ураноторит, ураносодержащий торит, в меньших количествах коффинит.

В полярных районах могут встречаться древние глубоко проработанные зоны окисления, сформированные в доледниковое или дочетвертичное время в условиях влажного и теплого климата. Таким примером, очевидно, является месторождение, связанное с кварц-турмалиновыми жилами, зона окисления которого прослеживается на глубину более 400—450 м. Это месторождение, аналогичное описанному (см. гл. 4, пример IV), расположено за Полярным кругом в гранитном массиве. В рудах его на всю глубину их вскрытия широко распространены уранофан,  $\beta$ -уранотил, казолит, цейнерит, трегерит и ураносинит, находящиеся в ассоциации с глинистыми минералами и цеолитами. Около поверхности развиты отенит и торбернит. В небольших количествах в рудах месторождения отмечаются складовскит, гидроокислы уранила, настуран и урановые черни. При этом черни развиваются по окисленным минералам, что объясняется наложением более поздних восстановительных процессов на древнюю зону окисления. В пределах северных районов Советского Союза зоны окисления полиметаллических и редкометальных месторождений описаны в нескольких работах [Смирнов С. С. и др., 1941 г.; Пап А. М., 1957 г.; Зонтов Н. С., 1959; и др.]. Большинство исследователей считают их древними.

**В лесных районах** гипергенное изменение урановых руд проявлено весьма интенсивно. Часто полностью окисленные руды здесь наблюдаются на глубине десятков, иногда сотен метров. Очень глубокие зоны окисления ( $>650$  м) характерны для руд, в которых минералы уранила ассоциируют с цеолитами (см. гл. 4, пример IV). По собственно урановым и урано-сульфидным рудам практически полное окисление прослеживается в СССР почти всегда на глубине 40—60 м. По отдельным наиболее проницаемым

тектоническим зонам окисление достигает глубины 350 м. Как правило, практически полностью уран выщелачивается по этим типам руд до 1—5, реже 10—15 м, а иногда и глубже. В заболоченных участках на глубины до 20 м (реже больше) от поверхности формируются минералы уранила, содержащие четырехвалентный уран.

Характерна хорошо проработанная зона гипергенеза для месторождения Гуниар [Хейнрих Э., 1962; Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960] в Канаде. В рудных телах этого месторождения широко распространены урановые черни и уранофан. Около трети урана в рудах представлено уранофаном, который отмечается на глубине 300 м от поверхности. Урановая чернь здесь развита на всю глубину разведки месторождения (более 400 м). Глубокая зона окисления описана для месторождения Лимузен, Франция. Полностью окисленные руды здесь прослеживаются до глубины 40 м. По наиболее проницаемым участкам (около сброса) окисление достигает 400-метровой глубины.

В районах развития многолетней мерзлоты в СССР, где в дочетвертичный и в начале четвертичного периода господствовал теплый климат, встречены хорошо проявленные древние зоны гипергенеза. Интенсивно проработанная зона гипергенеза характерна для месторождений золото-титано-урановой формации, расположенных в среднегорных районах со сглаженными формами рельефа. Процессы окисления руд установлены на больших глубинах и верхние части месторождений, очевидно, значительно выщелочены и обеднены ураном. В верхней части этих месторождений до глубины 150—200 м в зоне окисления широко распространена интенсивная лимонитизация пород при умеренном количестве фосфатов (отенит, торбернит, ураноцирцит), ванадатов (карнотит и франсвиллит) и арсенатов уранила, меди и бария (цейнерит, хейнрихит), а также своеобразных продуктов изменения урано-титановых прожилков [Поляков В. М., Мигута А. К., 1972]. Ниже лимонитизация пород и руд уменьшается, однако по отдельным трещинам она отмечается на глубинах около 400 м от поверхности. На месторождениях золото-титано-урановой формации, расположенных в высокогорных районах с многолетней мерзлотой и с сильно расчлененным рельефом, в участках, подвергнутых интенсивной современной эрозии, на поверхность выходят первичные руды.

Для зоны окисления всех месторождений районов с многолетней мерзлотой типично широкое распространение бариевого фосфата — ураноцирцита и отставание глубины распространения фосфатов уранила от глубины развития окисленного браннерита. Приведенное изучение содержаний  $S_{\text{общ}}$  и  $CO_2$  в золото-титано-урановых рудах показало устойчивость их высоких значений в нижних горизонтах рудных тел, где отмечается только окисленный браннерит, в отличие от верхних горизонтов, в которых S и  $CO_2$  в результате более интенсивного окисления в значительной мере выщелочены. Последнее обстоятельство дало основание Я. Д. Готману, А. К. Мигуте и В. М. Поляковой [Готман Я. Д. и др., 1971,

1972 г.; Полякова В. М., Мигута А. К., 1972] высказать предположение, что изменение браннерита на нижних горизонтах происходило не только вследствие его гипергенного окисления, но главным образом в связи с внутривильным карбонатным метасоматозом. По их мнению, зона гипергенеза отмеченных месторождений сформировалась до наступления многолетней мерзлоты. Это, очевидно, совершенно верная точка зрения. Вероятно, окислению браннерита способствовали еще и криогенные явления. В частности, промерзание, а затем оттаивание промерзших пород увеличивали их водопроницаемость и благоприятствовали проникновению свободного кислорода на значительную глубину, так как воды с низкой температурой содержат повышенные его количества.

Отчетливо проявлено окисление руд и на урано-сульфидных месторождениях, расположенных в районах развития многолетней мерзлоты. Так, например, на урано-молибденовом месторождении, рудные тела которого приурочены к монолитной кварцевой жиле, замедляющей процессы окисления, поверхностные выходы рудных тел полностью окислены, и на скальных обнажениях развиты фосфаты, реже молибдаты уранила. В некоторых местах минералы уранила отмечаются на глубине 145 м.

Поверхностные выходы рудных тел всех типов урановых месторождений СССР в лесных районах на глубину 0,5—5 м почти всегда полностью выщелочены. В благоприятной обстановке выщелачивание урана в лесных районах прослеживается до глубины 20 м и более. На месторождении Блайнд Ривер (Канада), например, вследствие окисления пирита и хорошей проницаемости первичных руд приповерхностные горизонты их на глубину в 20 м выщелочены до фоновых содержания урана.

**В степных районах** окисление, как правило, проявлено очень интенсивно и глубоко по рудам различных минеральных формаций. Полностью окисленные руды месторождений в мелкогорных районах иногда прослеживаются на глубину более 300 м от поверхности. Глубина зоны окисления равнинных районов во многих случаях меньше, однако и здесь отмечаются сильно окисленные руды, например на месторождениях урано-фосфорной формации (см. гл. 3) — по вертикали 120—150 м, а по отдельным трещинам — значительно глубже. Хорошо проявлена зона окисления на сульфидно-урановых месторождениях лесостепной зоны, описание которых дано в гл. 4.

Выходы месторождений, расположенных в степных и лесостепных районах, часто практически полностью выщелочены на 30—40 м от поверхности. Иногда промышленные руды отсутствуют до глубины 70 м и более. По малопроницаемым рудам в близповерхностных условиях (до глубины несколько метров) иногда по фосфатам и арсенатам уранила развиваются минералы типа фосфуранкальцилита, ванадаты уранила, силикаты типа болтвудита и реже шрекингерит.

**В пустынях** окисление практически всегда проявлено ярко и часто на значительные глубины, хотя в литературе существует мнe-

ние о незначительном развитии зоны окисления в этих районах. А. Ленобль и А. Ганглоф [Lenoble A., Gangloff A., 1962] считают, что в таких районах, как Сахара, очень короткие ливневые осадки мало действуют на руды и породы. Однако большинство месторождений обширных пустынных районов Советского Союза имеет хорошо проработанные зоны окисления. На некоторых из них рудные тела окислены на большую глубину и в хорошо пронизываемых породах полностью выщелочены уже в начальной стадии их изменения (см. гл. 3 и 4). Поверхностная зона окисления, например, месторождений, залегающих в слабосцементированных песчаниках и песках, имеет часто вертикальную мощность 350—400 м, реже более 500 м. Пластовая зона окисления распространяется до 30 км по падению от выхода водоносных пластов на поверхность.

Наряду с выщелачиванием, в пустынях широко распространено приповерхностное обогащение ураном рудных тел и гипергенное смещение их в горизонтальном направлении. Поэтому в некоторых районах широко развиты приповерхностные радиоактивные аномалии и даже месторождения. В Советском Союзе они неоднократно описаны [Ковалев А. А., 1962; Батулин С. Г., 1973 г.; Евсеева Л. С. и др., 1974; Коченов А. В., Черников А. А., 1976; и др.]. За рубежом наиболее подробно охарактеризованы месторождения, рудопроявления и аномалии Месеты в Испании [Алиа М., 1958 г.; Аррибис А., 1961 г.], месторождения и аномалии штата Вайоминг [Белл К., 1958 г.; Bell K. G., 1963 г.]. В Западной Австралии обнаружены крупные гипергенные скопления карнотита в калькретах [Langford F., 1974; Premoié C., 1976]. Подобные образования встречаются и в других аридных районах Земли, в том числе в СССР. При этом в аридных районах нашей страны известны два типа этих концентраций: калькреты, в которых урановые минералы представлены карнотитом, стрелкинитом, и калькреты с карбонатами и силикатами уранила.

Некоторые из этих месторождений и аномалий представляют собой зоны интенсивного гипергенного изменения руд на месте их первичного залегания. Другие — оторваны от мест отложения первичных руд и образовались, очевидно, в результате перераспределения урана в гипергенных условиях. И, наконец, третьи месторождения, аномалии и рудопроявления описываются как приповерхностные скопления урановых и урансодержащих минералов, которые исчезают на небольшой глубине и не связаны с урановыми месторождениями или каким-либо определенным гипогенным источником урана. В этих аномалиях и рудопроявлениях широко распространены шрёкингерит, фосфуранкальцилит, болтвудит, ванадаты уранила и др. (Подробнее будет рассмотрено в гл. 3 и 4).

**Во влажных тропиках** специфичность гипергенного изменения рудных месторождений заключается в наличии поверхностного мощного слоя (от нескольких до сотен метров) с повышенным содержанием глинистых минералов, образующих защитные корки. Поэтому хотя процессы выветривания здесь интенсивно проявлены и развиваются на большие глубины, значительные перемещения

урана в зоне гипергенеза не всегда отмечаются. Уран интенсивно выщелачивается обычно на глубину нескольких метров, реже десятков метров. Глубже, как правило, наблюдается лишь местное перераспределение урана. Примерами гипергенного преобразования урановых руд в тропической зоне могут служить наиболее хорошо изученные месторождения Юго-Восточной Азии, а также месторождение Мунана (Габон) и др.

На большей части территории Юго-Восточной Азии хорошо выраженная площадная латеритная кора выветривания в отдельных случаях достигает нескольких десятков метров, и только в районах с интенсивным современным размывом практически отсутствует. Урановые месторождения проявлены на поверхности четкими ореолами повышенной радиоактивности. В среднегорной местности с относительно сглаженным рельефом и небольшой мощностью (1—10 м) латеритной коры выветривания окисленные руды с отенитом и уранофаном вскрываются канавами на глубине 1—3 м от дневной поверхности. Результаты опробования рудных тел в канавах практически не отличаются от данных подземных горных выработок, подсекающих первичные руды на глубине 30—40 м и ниже.

В определенных условиях четкие радиоактивные ореолы наблюдаются и в тех случаях, когда на площади месторождения развита мощная ( $> 10$  м) латеритная кора выветривания. На месторождении с мощностью глинистой коры выветривания 10—20 м рудная зона была зафиксирована в виде локального пика с помощью аэро-радиометрических поисков. Выявленный ореол примерно совпадает с длиной рудного столба. На некоторых месторождениях в латеритной коре выветривания урановое оруденение характеризуется более высоким содержанием урана и большей мощностью, чем рудные тела, не подвергшиеся окислению. Нужно сказать, что руды древних глинистых и глинисто-щебнистых кор выветривания и других климатических зон по содержанию урана и мощности часто превосходят рудные тела из коренных пород (см. гл. 3).

Гипергенное изменение месторождения Мунана (Габон), расположенного в среднегорном районе, было сильным, но с небольшим перераспределением [Kervella F., 1958 г.; Bernazeand J., 1959 г.; Lenoble A., Gangloff A., 1962; Geffroy J. e. a., 1964 г.]. Урановая минерализация до горизонта 40 м полностью окислена и представлена главным образом франсвиллитом и вануралитом, ниже развиты смешанные руды, где преобладают урановые черни. В подчиненном количестве встречаются ванадат урана, близкий к ферганиту, отенит, карнотит, торбернит, бассетит, уранопилит и настуран. Только поверхностные выходы рудных тел до глубины 1,8—2 м практически полностью выщелочены. Уран в этом интервале находится в количестве 0,004 до 0,01%. Ниже содержание его резко увеличивается. В интервале глубин 2—2,2 м оно достигает 0,067%, в интервале 2,2—2,4 м — 0,072%. На нижних разведанных горизонтах максимальное содержание урана по ряду скважин равно 1—2% [Grimbert A., 1964 г.].

В районе Рам-Джангл (Северная Австралия) окисленные руды протягиваются до глубины 30 м. Рудные минералы представлены торбернитом и фосфуранилитом, находящимся в ассоциации с азуритом, малахитом и окислами железа. Поверхностные выходы рудных тел относительно бедны, что характерно для всего района [Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960; Хейнрих Э., 1962].

Месторождение Шинколобве (Заир) является классическим примером преобразования уранинита *in situ* [Thoreau I., du Trie de Terdonk R., 1933 г.; Деррикс Ж. Ж., Ваэс Ж. Ф., 1956 г.; Vaes I. F., Guillemin C., 1959]. В верхней части месторождения по прожилкам уранинита образовались компактные желтые, оранжевые или красные массы, называемые гуммитами. Они представляют собой смесь кристаллов гидроокислов урана, силикатов и реже фосфатов уранила. (Подробнее это месторождение описано в гл. 3).

Таким образом, во влажных тропиках процессы гипергенеза проявлены интенсивно, однако значительного перераспределения урана в зоне гипергенеза практически не отмечается.

### *Особенности металлогеники рудного района и химизма его вод*

Принадлежность урановых, как и других рудных месторождений, к определенному металлогеническому циклу обуславливает значительную их специфичность. Это в свою очередь определяет и некоторую общность в ходе процесса гипергенеза, характерную для всего района. Для примера можно привести эпигенетические месторождения аридного района, где распространены подземные воды однотипного состава (см. табл. 13, примеры 23—26). Вмещающими породами этих месторождений служат терригенные толщи (см. гл. 3).

Состав неокисленных руд довольно однотипен. Помимо урана в рудных телах иногда присутствуют в переменных количествах железо, молибден и селен. Относительное родство состава рудных тел вмещающих пород и подземных вод накладывает специфические особенности на зоны гипергенеза месторождений данного района, а именно: большая протяженность зоны окисления, интенсивное выщелачивание урана из окисленных частей, почти полное отсутствие минералов уранила на выходах рудоносных пород.

Очень много общего в процессе окисления месторождений степных районов СССР, где развиты месторождения с карбонатными урано-молибденовыми рудами, которые накладывают специфические районные особенности на их изменение.

Окисление урановых минералов не приводит к изменению основного состава подземных вод, развитых в районе месторождения. Подземные воды зоны гипергенеза урановых месторождений в большинстве случаев имеют примерно тот же состав, что и воды данного района. Только на урано-сульфидных месторождениях они имеют резко отличный характер. Поэтому для окисления урановых руд химизм вод района имеет большее значение, чем для сульфид-

ных месторождений. Так, развитие натриевых вод в пустынных и полупустынных районах сказывается на составе минералов уранила — широко развиты натриевые фосфаты, арсенаты, реже ванадаты и силикаты уранила. Малое количество кремния в водах эпигенетических месторождений (см. табл. 1, примеры 23—26) и отсутствие или низкие содержания таких катионов, как кальций или свинец, а также почти нейтральная реакция вод приводят к тому, что на этих месторождениях очень редко образуются силикаты уранила. Кислая реакция подпочвенных вод гумидных районов вызывает интенсивное выщелачивание урана из приповерхностных горизонтов и фосфора из вмещающих пород. В результате последнего явления и происходит замещение силикатов, арсенатов и гидроокислов уранила фосфатами уранила на верхних горизонтах рудных тел.

### *Рельеф местности и высота расположения месторождений*

Для развития хорошо проработанной и глубокой зоны гипергенеза необходимо значительное время и интенсивная циркуляция подземных вод. Чем дальше месторождение подвергается действию поверхностных вод, тем полнее происходит процесс гипергенеза и на большую глубину он распространяется. С другой стороны (что практически не отражено в литературе), наибольшая мощность зоны интенсивного водообмена и наибольшая скорость водообмена наблюдаются в горных, хорошо расчлененных районах. Следовательно, в горах глубина гипергенного преобразования при прочих равных условиях должна быть большая, хотя скорость эрозионного среза в этих районах может быть больше скорости продвижения гипергенного преобразования руд, а поэтому конечной стадии развития зоны окисления, наиболее проработанной части зоны гипергенеза, может не образоваться. Кроме того, ввиду интенсивности процессов морфогенеза в сильно расчлененных горных условиях древние зоны окисления в подавляющем большинстве смыты, поэтому здесь часто отмечаются только молодые зоны окисления. Иллюстрацией вышеприведенных положений может явиться сравнительный анализ зоны гипергенеза месторождений одного горного массива аридной зоны, где автором изучались месторождения, расположенные в различных геоморфологических условиях.

**Пример 11.** Месторождение расположено в осевой части хребта, в верховьях долины. В пределах рудного поля она имеет типичную для высокогорных районов V-образную форму с крутыми склонами. Относительные превышения рельефа в рудном поле месторождения изменяются в пределах почти километра.

Рудное поле сложено эффузивными и интрузивными породами. Рудовмещающей служит дайка гранит-порфиров, выполнившая крутой региональный субширотный разлом. По контакту дайки выделяют разломы более позднего заложения. Они сопровождаются

многочисленными трещинами оперения, которые являются рудовмещающими структурами. Рудные тела слабо затронуты послерудными нарушениями. Выделены четыре стадии гидротермального процесса: 1) вкрапленные пиритовые зоны и кварц-сульфидные прожилки; 2) кварц-барит-карбонатные жилы и прожилки; 3) настуран-сфалеритовые прожилки; 4) барит-карбонатные, кальцитовые и кварц-сульфидные прожилки. Преобладают настуран-сфалеритовые прожилки.

Уровень грунтовых вод на месторождении в момент вскрытия его был на глубине 20—25 м от поверхности. По химическому составу в верхней части месторождения до глубины около 300 м от поверхности воды однообразны. В анионной части обычно преобладает ион  $\text{SO}_4^{2-}$  над  $\text{HCO}_3^-$ , лишь на глубине около 300 м от дневной поверхности наблюдалось преобладание гидрокарбонатного иона. Содержание урана в водах в пределах рудных тел  $1 \cdot 10^{-5}$ —0,122 г/л, за пределами рудных тел содержание урана снижается до  $1 \cdot 10^{-7}$  г/л (см. табл. 1).

Зона окисления месторождения имеет типичный трещинный характер и незначительную вертикальную мощность. По рудным телам вертикальная мощность зоны окисления изменяется от 2—3 до 50—60 м. Урановые минералы в зоне окисления представлены главным образом силикатами уранила, на образовании которых, очевидно, отразилось обогащение кремнием ультрапресных подземных вод высокогорных районов. Наиболее широко распространены казолит, в меньших количествах — уранофан,  $\beta$ -уранотил, ураносодержащий гиалит, в незначительных количествах — ураноспинит и цейнерит. Минералы других элементов представлены главным образом лимонитом и окислами марганца. Реже встречаются кальцит, вульфенит, иногда гипс, церуссит, смитсонит, англезит и малахит.

Рельеф месторождения резко расчлененный, а послерудные подвижки практически не проявились, поэтому рудные тела выходят часто непосредственно на дневную поверхность в виде скальных обнажений. В таких случаях казолит и уранофан иногда наблюдаются на естественных обнажениях. Хотя зона окисления имеет небольшую мощность, урановые черны в рудных телах прослеживаются на большую глубину. По некоторым редким и маломощным послерудным трещинам урановые черны наблюдались на глубинах около 400 м от поверхности.

**Пример 10.** Месторождение расположено на южном склоне хребта, в приосевой высокогорной части его. Относительные превышения рельефа на площади месторождения изменяются в пределах 600 м. Район месторождения представляет собой горную систему со скалистыми вершинами. Склоны долин крутые и обрывистые. В геологическом строении месторождения принимают участие эффузивно-осадочные и интрузивные образования верхнего палеозоя. Разведанные рудные тела залегают в кварцевых порфирах. Месторождение приурочено к участку веерообразного расщепления регионального разлома и находится между двумя его

юго-западными ветвями. Породы в блоке между этими разломами разбиты многочисленными различно ориентированными трещинами. В некоторых блоках интенсивно проявились послерудные подвижки.

На месторождении выделены четыре стадии минерализации: 1) кварц-серицитовая; 2) кварц-карбонатно-баритовая; 3) сфалерит-молибденит-настурановая; 4) кварц-анкерит-кальцитовая. Не все стадии минерализации проявлены равномерно во всех рудных телах. Третья стадия в некоторых рудных телах выражена почти мономинеральными выделениями настурана, другие минералы здесь практически отсутствуют. В крайне ограниченных количествах в этих случаях в рудных телах отмечаются молибденит и пирит. Несколько повышено по сравнению с другими сульфидами лишь содержание галенита. В других рудных телах встречаются все типы жил, хотя количественное взаимоотношение их не во всех рудных телах одинаково. В связи с неравномерным проявлением стадий минерализации в разных рудных телах состав их изменяется от типично собственно урановых до сульфидно-урановых.

Уровень грунтовых вод располагается на глубине 60—70 м от поверхности. Содержание урана в водах, просачивающихся через рудные тела, варьирует от 2,5 до  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л. Воды в основном сульфатно-гидрокарбонатные или гидрокарбонатно-сульфатные, реже сульфатные, гидрокарбонатно-кремнистые, натриево-кальциевые и кальциево-магниевого, иногда алюминиево- и урано-железистые (см. табл. 1).

Зона окисления развита неравномерно. Для нее характерна большая вертикальная мощность для высокогорных районов. Наряду с тем что около поверхности наблюдаются блоки пород, очень слабо затронутых процессами окисления, на глубине 200 м от поверхности встречаются породы, сильно лимонитизированные и интенсивно пропитанные окислами марганца. Хотя прожилки настурана наблюдаются около поверхности, минералы уранила (уранофан и  $\beta$ -уранотил) встречены на глубине около 150 м от дневной поверхности. Наиболее широко из минералов уранила развиты уранофан и  $\beta$ -уранотил, наблюдаемые по всему разрезу зоны окисления. Около поверхности в канавах и шурфах, вскрывающих рудное тело с мономинеральными прожилками настурана, обнаружены, помимо уранофана и  $\beta$ -уранотила, реликты настурана и гидроокислы уранила. (Подробное описание процесса гипергенного изменения этого рудного тела дано в гл. 3). В канавах, вскрывающих выход урано-сульфидного рудного тела на поверхность, при тщательном осмотре какие-либо минералы уранила не обнаружены. Незначительная  $\gamma$ -активность здесь вызвана лимонитом и окислами марганца, содержание урана в которых 0,008—0,06%.

В канавах и шурфе, вскрывающих рудное сульфидно-урановое тело с появлением халькопирита в большом количестве обнаружены торбернит, метаторбернит, а также замещающие их фосфуранкальцилит и другие минералы. Широко развит здесь, помимо лимонита и окислов марганца, малахит. В небольших количествах

были обнаружены вульфенит и англезит. На глубине 150 м от поверхности из минералов уранила по всем типам руд, очевидно, ввиду высокого содержания кремния в пресных водах образуется только уранофан. Кроме настурана широко развиты здесь урановые черни, которые прослеживаются на 450 м по вертикали от поверхности.

**Пример 27.** Месторождение расположено на склоне крутой горы в высокогорном районе. В пределах выхода рудоносной структуры на поверхность относительные превышения поверхности изменяются в пределах 200—250 м. Месторождение приурочено к тектоническому блоку пород, ограниченному со всех сторон крупными разломами. Рудные тела связаны с зоной, оперяющей один из таких разломов. Вмещающие породы для рудных тел представлены кислыми эффузивами. Для первичной минерализации характерны обилие пирита и гематита, широкое развитие халькопирита и сульфовисмутитов меди и свинца, кварца, хлорита, реже галенита и арсенопирита. Карбонат встречается в виде тонких прожилков в ассоциации с настураном.

Зона окисления месторождения является типично трещинной. По наиболее проницаемым участкам возле крупного разлома лимонит встречается на глубине до 360 м от поверхности. В то же время в окварцованных участках остаточные урановые черни, настуран и сульфиды отмечаются на глубине 20—30 м от поверхности. Выходы рудных тел на поверхность представлены кварц-лимонитовыми скелетами с редкими примазками малахита, азурита и брошантита. Ниже 30 м от поверхности изредка отмечаются находки цейнерита, торбернита и казолита. Окисленные минералы меди, свинца, висмута и железа, так же как и новообразованные сульфаты уранила, наблюдались до 240 м от поверхности. В общем зона окисления бедна минералами уранила. Главная ее особенность — это интенсивное выщелачивание урана в приповерхностных горизонтах до глубины 30 м и широкое развитие новообразованных сульфатов уранила, меди, железа и свинца. До горизонта 200 м от поверхности в рудах широко распространены урановые черни, ниже их количество уменьшается, однако они наблюдаются вплоть до уровня 640 м от поверхности и не отмечены только на глубине 680—720 м.

Зона гипергенеза месторождений, расположенных в переходной полосе от высокогорья к мелкогорью, хорошо проработана, с отчетливо выраженной зоной цементации и зональностью в распределении урановых минералов. Характеристика их дана в гл. 4 (примеры V—VII).

**Пример 28.** Месторождение расположено в переходной полосе от мелкосопочника к равнине. Вмещающими породами служат туфы фельзит-порфиоров. Рудные тела приурочены к зоне дробления мощностью от 1 до 6 м. Минеральный состав первичных руд не установлен, так как в пределах вскрытой части месторождения (~ 200 м) интенсивно проявлена зона окисления. По косвенным данным считается, что главными первичными минералами являют-

ся галенит и настуран. Из жильных минералов наблюдались кварц, кальцит, барит, сидерит, анкерит и флюорит. Уровень грунтовых вод на месторождении залегает на глубинах 35—45 м от поверхности. Воды месторождения нейтральные или слабощелочные (рН 7—8). Минерализация вод 0,4 г/л в верхней части подземного потока и до 6 г/л — в нижней. Воды в верхней части гидрокарбонатно-сульфатные, кальциево-натриевые; в нижней — хлоридно-сульфатные, натриево-кальциевые. Минералы уранила, представленные фосфатами и силикатами (отенит, ренардит, казолит, фосфуранкальцилит и др.), развиты до глубины 60—80 м. Ниже встречены только окисленные минералы свинца, глинистые минералы и гидроокислы железа и марганца.

**Пример 29.** Месторождения и рудопроявления находятся в полупустынном районе на склоне крупной долины, вдоль которой, по геофизическим данным, проходит глубинный разлом. Помимо общности в территориальном размещении у всех месторождений и рудопроявлений этого участка много общего в характере минерализации, составе минералов уранила, глубине и стадии развития зоны окисления. Большинство их приурочено к гранодиоритам, меньшая часть — к кварцевым порфирам и фельзитам. В основном месторождения и рудопроявления заключают значительные площади, на которых сосредоточено большое число точек урановой минерализации. Последняя представлена исключительно гипергенными минералами и приурочена к различным по мощности и протяжению тектоническим зонам и трещинам. Из гипогенных минералов отмечаются только жильные (кварц, кальцит и турмалин), сульфиды окислены до глубины более 400 м. Лишь по некоторым тектоническим зонам в этом интервале встречены пирит, галенит, халькозин и молибденит.

В пределах вскрытых частей рудных тел широко развиты силикаты уранила (уранофан,  $\beta$ -уранотил, склодовскит и казолит). Фосфаты уранила — натроотенит, отенит и торбернит имеют значительно более ограниченное развитие. Урсилиты и фосфуранкальцилит отмечены в единичных случаях. Наиболее широко развиты уранофан и  $\beta$ -уранотил. В зонах окисления одних месторождений они являются единственными, в других — значительно преобладают над другими минералами уранила. Широко распространен в зоне окисления рудного поля казолит. В некоторых тектонических трещинах он является также почти единственным урановым минералом в рудах. Помимо урановых минералов в рудах широко распространены лимонит, галлуазит, гипергенный кальцит, иногда ярозит. Около поверхности широко развит гипс. В отдельных трещинах обильны вульфенит, англезит, церуссит, реже хризоколла и малахит.

Таким образом, в высокогорных районах современные процессы гипергенеза развиты на большую глубину, однако они проявлены слабо и существенного значения в перераспределении урана и

других элементов не имеют. Даже в хорошо проницаемых участках, на глубинах в несколько десятков метров от поверхности окисление руд находится на самых начальных стадиях. В то же время в полосе, переходной от высокогорных районов к низкогорью, хорошо проявлена и имеет достаточно большую протяженность (десятки, реже сотни метров) зона окисления, во многих случаях отчетливо прослеживается зона цементации. Зона окисления достигает средних и конечных стадий развития. И, наконец, в низкогорных и особенно на участках, пограничных между низкогорьем и равниной, зона окисления интенсивно проявлена, достигает конечной стадии развития и имеет во многих случаях большую глубину (более 400 м).

### *Продолжительность и история развития гипергенных процессов*

Время имеет громадное значение для интенсивности и глубины распространения процессов гипергенеза. Местами они протекали в течение нескольких геологических периодов, в связи с чем геоморфологические, структурные и другие условия формирования зоны гипергенеза неоднократно изменялись. Так, по данным Ф. В. Чухрова [1950], зоны окисления сульфидных месторождений Казахстана первоначально формировались в условиях сухого климата. Последующее поднятие уровня грунтовых вод привело к своеобразному «заболачиванию» и «омоложению» ее. Г. С. Грицаенко и др. [Минералогические типы зон., 1959] сделали вывод, что к концу юры — началу мела на всех изучаемых ими месторождениях были сформированы зоны окисления. В результате молодых тектонических движений в послепалеогенное время процессы эрозии уничтожили почти всю домеловую зону окисления и вывели древние зоны цементации в область развития процессов выветривания. Четвертичная зона окисления формировалась при различном морфологическом положении в климатических условиях, близких к современным.

Длительность существования континентального режима большей части территории Казахстана и Средней Азии привела к тому, что условия гипергенеза в этом обширном районе изменялись многократно. По всему Казахстану и большей части Средней Азии геосинклинальный режим был закончен в палеозое [Сварнцевская З. А., 1965 г.]. К верхнему триасу поверхность почти всего этого обширного региона была пенепленизирована. Начиная с нижней и особенно со средней юры, вновь происходят тектонические движения. После отложения мезозойских конгломератов опять началось выравнивание рельефа и возникновение пенеплена, на котором в условиях жаркого и влажного климата формировалась кора выветривания. Со среднего олигоцена начинаются деформации древнего пенеплена.

Второе резкое обновление рельефа достигло наибольшей интенсивности в конце плейстоцена и начале четвертичного времени.

В этот период поднялись мелкогорья и мелкосопочные нагорья, возникли молодые разломы и сформировалась современная долинная сеть. В засушливое ксеротермическое время происходит резкое опускание грунтовых вод и формирование серо-дефляционных впадин. Во влажную верхнечетвертичную эпоху они заполнялись водой, образовав озера.

Таким образом, в основном Казахстан и Средняя Азия за период континентального режима дважды (в триасовые и послепюрьское время) претерпели пенеппенизацию. В условиях жаркого и влажного климата за это время сформировалась мощная (по некоторым тектоническим зонам до 400 м) кора выветривания, хорошо сохранившаяся до настоящего времени во многих местах. Так, глинистая кора выветривания широко распространена по Иртышу, ниже Семипалатинска сплошное поле ее прослежено более чем на 100 км. Почти сплошные поля выветрелых пород встречаются в Целиноградском, Кокчетавском и других районах. В Средней Азии площадная кора выветривания сохранилась в Кызылкумах, в Зирабулак-Зиаэтдинских горах Гиссарского хребта и в Ангренской долине [Гипп С. К., 1964 г.; Петров В. П. Основы учения о древних ..., 1967 г.].

По тектоническим трещинам на рудных месторождениях ниже площадной глинистой коры выветривания сформировалась хорошо проработанная зона гипергенеза. Последующие олигоценные и плиоценовые деформации привели местами к размыву площадной глинистой коры выветривания, а иногда и послепюрьской зоны окисления и вывели зоны цементации или первичные руды в область гипергенеза. В сухие миоценовый и нижнеплиоценовый периоды, а также в засушливое ксеротермическое время уровень подземных вод претерпевает значительные опускания, поэтому в эти периоды на месторождениях достигают наибольшей мощности зоны аэрации, где максимально развиты процессы окисления. Во влажную верхнечетвертичную эпоху в Казахстане зоны окисления интенсивно промываются. При этом происходит подъем уровня грунтовых вод, в связи с чем развиваются процессы восстановления ранее окисленных руд или их захоронение.

Этими особенностями истории развития процессов гипергенеза в первую очередь и объясняются интенсивный промыв и редкое нахождение или практически полное отсутствие минералов уранила, а часто и урана вообще, в зоне окисления некоторых рудопроявлений этого района, и наличие окисленных руд на больших глубинах (до 600 м). С переходными глобальными периодами от сухих к более влажным эпохам связано, по-видимому, образование близповерхностных аккумуляций металла в четвертичный период пустынных и полупустынных районов. В эти периоды происходил наибольший подъем уровня грунтовых вод и в близповерхностных условиях изменялась физико-химическая обстановка.

Переход от сухого к влажному периоду, например, приводил к изменению минерализации вод, его химического состава и рН;

период наибольшего подъема уровня грунтовых вод благоприятен для развития капиллярных явлений. Наиболее интенсивно эти изменения проявились, вероятно, в промежуток между сухим ксеротермическим временем и влажной верхнечетвертичной эпохой или между верхнечетвертичной и более сухой современной эпохами, поэтому и выделяются две группы близповерхностных аккумуляций (см. гл. 4) в одном из аридных районов СССР. Изменением климатических условий в течение четвертичного периода объясняется 100- и 200-тысячелетняя периодизация в максимальном образовании минералов уранила, установленная автором.

Существенно отличается история развития зоны окисления в молодых горно-складчатых областях, где континентальный период прерывается в мелу и эоцене. Тектонические движения в средне-олигоцен-нижнеплиоценовый этап выражались здесь в образовании обширных поднятий и прогибаний широких мульд. Интенсивное возвышение гор в среднеплиоцен-четвертичный этап вызвало резкое оживление эрозии, что привело к почти полному уничтожению древних кор выветривания и зон окисления на большинстве месторождений. Такой характер истории развития зон окисления подтверждается и результатами изучения изотопных отношений в минералах уранила. Однако в геологической практике не всегда используется геологическое развитие района для интерпретации истории развития зоны окисления. В частности, большая дискуссия в геологической литературе ведется по вопросу о возрасте зоны окисления рудных месторождений востока СССР, залегающих в многолетнемерзлых породах. Существует четыре точки зрения на время ее образования.

Большинство геологов [Чухров Ф. В., 1964; Прамзинцев Ф. В., 1966 г.; и др.] считают, что зона окисления рудных месторождений востока СССР образовалась при положительной температуре до возникновения многолетнемерзлых пород. Образование многолетней мерзлоты полностью консервирует зону окисления на той стадии, которая была достигнута в период резкого изменения климата.

Сторонники второй точки зрения, признавая невозможность формирования зон окисления при отрицательной температуре, рассматривают некоторые из них современными или омоложенными в четвертичный период [Смирнов С. С. и др., 1941 г.; Солоненко В. П., 1956 г.; и др.]. В этих случаях допускаются процессы, протекающие в гидрогеохимических аномалиях, развитых в этих районах и рассмотренных выше.

По мнению третьей группы авторов, зона окисления в целом сформирована в доледниковый период, в настоящее время ее развитие продолжается и при отрицательной температуре [Шварцев С. Л., 1965; Шварцев С. Л., Лукин А. А., 1965 г.].

И, наконец, некоторые геологи [Чайковский В. К., 1960; Иванов О. П., 1966] считают зоны окисления сульфидных месторождений, залегающих в многолетнемерзлых породах, продуктами современных гипергенных процессов, протекающих при отрицательной температуре. Ниже мы кратко остановимся на минералого-

геохимических особенностях зон окисления, встречающихся в районах развития многолетней мерзлоты, характеристике многолетнемерзлых пород и процессов, протекающих в них.

В районах развития многолетнемерзлых пород хорошо проявленные и глубокие зоны окисления встречены на касситерит-сульфидных, медно-никелевых, молибденовых и урановых месторождениях. Большинство сульфидных месторождений имеет много общих черт в минеральном составе и строении зон окисления. Еще С. С. Смирнов и др. [1941 г.], описывая Эге-Хайское сульфидное месторождение, отмечали некоторые его особенности: 1) хорошо выраженную зональность. Ими выделены следующие подзоны: (сверху вниз): лимонит-ярозитовая, фиброферритовая, мелантеритовая и марказит-пирротиновая; 2) специфическую сульфатность ее минерального состава; 3) большую протяженность на глубину подзоны закисных сульфатов (мелантерит).

В. К. Чайковский [1960] указывает на ничтожное развитие вторичных сульфидов меди и цинка на Эге-Хайском месторождении. А. М. Пап [1957] установил сходный характер минерализации зон окисления Илентасского сульфидного месторождения. Однако зональность окисленной части этого месторождения выражена слабее. Вблизи поверхности здесь вскрывается наиболее глубокая — дисульфидно-мелантеритовая подзона. Для месторождений Западного Верхоянья вообще характерна малая мощность зоны окисления. Другие характерные особенности зон окисления месторождений, залегающих в многолетнемерзлых породах, также отмечаются не всегда. Так, В. К. Чайковский [1960 г.] описывая зону окисления Бырыллыэлахского сульфидного месторождения, имеющую большую глубину, отмечает, что главными минералами окисленной зоны являются лимонит и минералы группы каолинита. На Удоканском медном месторождении хотя и наблюдаются сульфаты (брошантит, антлерит, хальконтит), но они не являются преобладающими минералами. В некоторых участках силикаты или карбонаты распространены значительно шире, чем сульфаты меди.

По данным Ф. В. Прамзинцева [1966 г.], количество окисленных руд и преимущественное развитие в них тех или иных минералов в пределах тектонических зон зависит от плотности трещин на 1 м и их ширины.

Не всегда слабо проявлены вторичные сульфиды на месторождениях, залегающих в многолетнемерзлых породах. Значительное вторичное обогащение руд описано И. М. Беллом [Bell I. M., 1923. г.] для рудника Килей Сильве, залегающего в мерзлых породах. Отсутствие на Удоканском месторождении подзоны вторичного сульфидного обогащения Ф. В. Прамзинцев объясняет бедностью первичных руд пиритом.

Для урановых месторождений, обнаруженных в районах развития многолетнемерзлых пород, сульфаты вообще не характерны. Они отсутствуют на описанном выше месторождении, в котором урановая минерализация наложена на кварц-турмалиновые жилы, по которым развита хорошо проявленная и глубокая ( $> 400$  м)

зона окисления. Очень мало сульфатов на золото-титано-урановых и молибдено-урановых месторождениях, залегающих в многолетнемерзлых породах. В заметных количествах в окисленных рудах некоторых месторождений отмечается только ярозит, развитый в зоне окисления урановых месторождений и в других районах.

Таким образом, специфические особенности зон окисления, залегающих в многолетнемерзлых породах, которые В. К. Чайковский и О. П. Иванов используют для доказательства современности процессов гипергенеза, отмечаются не всегда.

**Особенности состава и свойства мерзлых пород.** Мерзлые породы характеризуются наличием в них льда, в результате чего они становятся монолитными, газо- и водонепроницаемыми. В кристаллических породах при замерзании воды происходят главным образом физические процессы. Физико-химические явления на границе лед — порода не играют большой роли, поскольку удельная поверхность трещин в них незначительна. Но при промерзании повышается степень трещиноватости пород. Более сложными процессами и явлениями сопровождается промерзание влажных суглинков и глин. В этом случае происходит коренная перестройка породы. В суглинках и глинах поровая влага оказывается связанной с поверхностью минеральных частиц породы.

В результате исследований послевоенных лет [Тютюнов И. А., 1960; Нерсесова З. А., Цытович Н. А. и др., 1963] выяснилось, что тонкие водные пленки, физико-химически связанные с поверхностью минеральных частиц, не замерзают при отрицательных температурах пород и передвигаются в них. Мерзлым глинистым породам свойственны и другие криогенные особенности, в частности, сложные физико-химические процессы с изменением температуры, концентрации солей и др. Таким образом, при промерзании в горных породах происходят различные явления, причем значительные физико-химические процессы протекают только в мерзлых суглинках и глинах. В других породах доля пленочной и капиллярной воды невелика, следовательно, и низко в них содержание незамерзшей воды.

З. А. Нерсесова и Н. А. Цытович [1963] показали, что если в мерзлой монтмориллонитовой глине содержится 30—40% к весу сухой породы незамерзшей воды, то в песке — всего 2—0,5%. В кристаллических породах количество незамерзшей воды будет еще меньше. Следовательно, заметные гипергенные преобразования могут происходить только в мерзлых глинах и суглинках, а не во всех породах, как это считают О. П. Иванов и С. Л. Шварцев. Поскольку все месторождения цветных металлов, разбираемые О. П. Ивановым, С. Л. Шварцевым и В. К. Чайковским, залегают в кристаллических породах, попытка говорить о значительной роли незамерзшей воды для процессов гипергенеза в мерзлом слое на этих месторождениях, очевидно, является ошибочной. О. П. Иванов и С. Л. Шварцев, приводя данные И. А. Тютюнова, К. Н. Дьякова и др. о миграции влаги и возможности протекания физико-химических процессов в толщах мерзлых пород, ничего не говорят

о том, что все приведенные данные получены для дисперсных пород—суглинков и глин. Используя данные, полученные на суглинках и глинах, для объяснения процессов, происходящих в кристаллических породах, О. П. Иванов и С. Л. Шварцев невольно допускают ошибку.

**Процессы гипергенеза в многолетнемерзлых породах и рудах.** Работами ряда отечественных и зарубежных исследователей [Шварцев С. Л., 1965; Путилко В. М., 1968 г.; Allan R. I., Hognbrook E. H., 1971; и др.] установлено, что суровый арктический климат не исключает процессов химического выветривания горных пород и руд, но накладывает на них специфические черты. Слабое испарение, а также наличие на небольшой глубине мерзлых пород создает в районах развития многолетней мерзлоты интенсивный поверхностный сток, способствующий промыву приповерхностных горизонтов. До недавнего времени этот вывод относился только к зонам деятельного слоя, многолетнемерзлые породы считались зоной химического покоя.

Возможность протекания физико-химических процессов в толще дисперсных мерзлых пород доказана работами И. А. Тютюнова [1960] и др. Эти процессы происходят под действием вышеуказанных водных пленок. Значение таких пленок в процессе выветривания горных пород отмечал еще В. И. Вернадский [1960]. Однако большая роль таких водных пленок—в выветривании мерзлых пород, где они представляют собой единственную растворяющую среду, в которой отмечается повышенное содержание углекислоты и кислорода, связанное с увеличением растворимости этих газов при низких температурах. На эту сторону вопроса обратил внимание С. Л. Шварцев. М. М. Дербенева [1965 г.] экспериментально показала, что в мерзлой породе происходит пространственное перераспределение элементов и изменение вещественного состава. Интересен факт высокой подвижности хрома, ванадия и титана [Шварцев С. Л., 1965; и др.] в мерзлых породах, которые в обычных условиях слабо мигрируют. Однако рассмотренные процессы широко развиты только в дисперсных породах—суглинках и глинах, содержащих большие количества пленочной воды. В кристаллических горных породах доля пленочной воды невелика, следовательно, небольшая роль в них и процессов гипергенеза. В мерзлых породах подавлены также биохимические процессы.

Тем не менее криогенные явления отражаются на процессах гипергенеза рудных месторождений, залегающих в многолетнемерзлых породах. Замерзание кристаллических пород сопровождается повышением степени трещиноватости водонасыщенных горных пород. Следовательно, после оттаивания их фильтрационные свойства станут повышенными. Эту особенность важно учитывать потому, что данные по истории развития районов с многолетней мерзлотой свидетельствуют о неоднократных изменениях физико-географических условий этих районов только в антропогене.

Оставляя в стороне спорные вопросы о числе и характере древних оледенений, необходимо подчеркнуть, что в начале раннечет-

вертикального времени климат востока СССР был более теплым и влажным по сравнению с современной эпохой. В дальнейшем климатические условия становились более суровыми. При этом в различные ледниковые эпохи климат был примерно одинаковый, в отличие от межледниковья, наиболее холодным он стал в последние позднечетвертичную межледниковую и современную эпохи. Следовательно, в более ранние межледниковья деятельный слой был мощнее и количество таликов было больше, чем сейчас. Если в современных довольно суровых климатических условиях на некоторых сульфидных месторождениях в зоне окисления наблюдаются сквозные талики, на других сильно увеличивается мощность деятельного слоя или повышается среднегодовая температура, то в более теплые межледниковья сквозные талики наблюдались значительно шире.

Периодические промерзания и деградации мерзлого слоя отражались на трещиноватости горных пород. Замерзание воды в трещинах горных пород приводило к их расширению и, следовательно, увеличению водопроницаемости пород. При деградации мерзлого слоя водообильность трещиноватых пород увеличивалась по сравнению с первоначальной. Кроме того, промерзание и оттаивание пород сопровождалось значительным изменением физико-химических условий. Промерзание сквозных таликов происходило постепенно, вначале они превращались в несквозные. В несквозных таликах интенсивность водообмена с глубиной резко снижалась, что вызывало обогащение вод таликов многими химическими элементами по сравнению с сезоннооттаивающим слоем и подмерзлотными водами. Уменьшение размеров таликов также вело к значительному обогащению незамерзших вод растворенными химическими элементами.

Известно, что при медленном замораживании соленой воды минерализация образующегося льда вначале низкая, а концентрация химических элементов в незамерзшей воде во время замораживания повышается. При достижении определенного предела насыщения происходит выпадение из раствора некоторых гипергенных минералов.

Этим объясняется, по-видимому, широкое распространение в зоне окисления сульфидных месторождений, залегающих в многолетнемерзлых породах, малоустойчивых минералов, например мелантерита и других сульфатов. На многих месторождениях наблюдается строгая приуроченность этих минералов к зальбандам жиллок льда. Так, на урановых месторождениях наибольшие скопления ферримолибдита, ярозита и реже мелантерита отмечаются по стенкам тектонических трещин, выполненных льдом. Частая приуроченность ярозита и ферримолибдита к зальбандам прожилков льда наблюдается на молибденовом месторождении Давенда (Восточное Забайкалье), а брошантита, антлерита и хальконтита — на Удоканском медном месторождении. Такой характер выделения минералов убедительно говорит о том, что они образовались

в процессе промерзания подземных вод, циркулирующих по тектоническим трещинам.

Таким образом, в мерзлых дисперсных породах, содержащих большое количество пленочной воды, широко протекают процессы гипергенеза. В мерзлых кристаллических породах процессы гипергенеза, очевидно, сильно замедлены, так как доля пленочной воды — единственной жидкой фазы — в этих условиях невелика. Об этом свидетельствуют маломощные современные зоны окисления на многих месторождениях, расположенных в тундровой зоне, и широкое распространение неокисленных сульфидов в ледниковых отложениях. Однако процесс промерзания подземных вод увеличивает проницаемость рудных тел. Следовательно, многолетняя мерзлота не всегда играет отрицательную роль в развитии процессов гипергенеза. В некоторых случаях ее роль положительна, так как периодическое промерзание и оттаивание подземных вод приводило к увеличению трещиноватости и водопроницаемости горных пород и скорости гипергенных преобразований руд.

**Изотопные отношения радиоэлементов в минералах и использования состояния их для определения возраста и продолжительности гипергенных изменений руд и пород.** Попытки определения возраста минералов зоны окисления по методу накопления радиоэлементов были проведены В. Г. Хлопиным [1925 г.], а также И. Е. Стариком [1938 г.]. Уже первые определения Ra/U в урановых слюдках, произведенные И. Е. Стариком, показали значительные колебания эффективного возраста, объясняемые возможностью миграции радия. По данным В. Г. Хлопина, ионий ( $\text{Th}^{230}$ ) слабее мигрирует в гипергенных условиях, поэтому определение возраста по отношению  $\text{Io/U}$  более достоверно. Последующие исследования особенно широко проводились В. В. Чердынцевым, П. И. Чаловым, В. И. Малышевым, К. Е. Ивановым и Н. Г. Сыромятниковым, а за рубежом И. Н. Рошольтом, Д. Л. Тербером, Р. Л. Бланшардом и др. К настоящему времени установлено, что уран, ионий, радий и некоторые другие радиоэлементы в рудах и минералах находятся в самых различных соотношениях. «Если бы ученые исследовали также полоний и радиоактивный свинец, то, возможно, число комбинаций еще более возросло. Но не следует считать это хаотическим состоянием, которое можно только фиксировать и безнадежно исследовать» [Чердынцев В. В., 1969, с. 135]. К этому следует добавить, что в большинстве случаев изучение состояния радиоактивного равновесия в минералах производили физики и химики без достаточной геологической характеристики исследуемого образца, чистоты его отборки, состояния зоны окисления, в которой находятся исследуемые образцы, и др. Поэтому хотя эти данные представляют несомненную научную ценность, геологи не всегда могут использовать их для определения возраста минералов, направления миграции радиоэлементов.

Выгодно в этом отношении отличаются работы В. И. Малышева и К. Е. Иванова, но они в большинстве случаев производили анализы не мономинеральных фракций, а средних проб руд. Ниже

интерпретируется состояние изотопных отношений главным образом в минералах, не имеющих признаков изменений, произошедших после их отложения. Расчеты возраста проведены З. А. Соколовой. В табл. 2 приведены результаты определений отношений  $U^{234}/U^{238}$ ;  $Io/U^{238}$  и  $Ra^{226}/U^{238}$  в части минералов изученных автором зон окисления рудопроявлений, расположенных в различных климатических и геоморфологических условиях. В урановых минералах наибольшие пределы колебания отмечены для отношения  $Ra/U$  (от 0,006 до 4,7). Значительные изменения наблюдаются в отношениях  $U^{234}/U^{238}$  (от 0,70 до 2,98) и для  $Io/U^{238}$  (от 0,03 до 1,7). Анализируя состояние изотопных отношений в изучаемых образцах, можно отметить следующие особенности. В минералах из месторождений, залегающих в многолетнемерзлых породах, колебания изотопных отношений небольшие. Поэтому можно считать, что в течение последнего миллиона лет существенной миграции радиоактивных элементов в них не было. Большинство проанализированных минералов уранила имеет возраст более 300 тыс. лет, и даже более 1,5 млн. лет, следовательно, зона окисления изучавшихся месторождений является древней. Эти данные согласуются с выводами, сделанными выше по возрасту зон окисления месторождений, залегающих в многолетнемерзлых породах.

Некоторые минералы, например отенит, уранофан и торбернит, отобранные из рудопроявлений тундровой зоны, характеризуются равновесным соотношением практически всех определяемых изотопов, т. е. они образовались не менее чем 1,5 млн. лет назад. В других минералах, например в ураноспинните (см. табл. 2, обр. 5) и ураноцирите (см. табл. 2, обр. 4), отмечается недостаток  $U^{234}$  и некоторый избыток  $Io$  при равновесном отношении  $Ra/U$ . Это соотношение радионуклидов позволяет сделать заключение, что в последние несколько сот тысяч лет из минералов выщелачивался уран и они обогащались ионием, однако, судя по равновесию между  $Ra$  и  $U$ , в последние десятки тысяч лет миграция урана из минералов прекратилась и установилось равновесие между  $Ra$  и  $U$ , но соотношение между  $Io$  и  $U$  не достигло 1. Возможно, что выщелачивание урана с предпочтительным выносом изотопа  $U^{234}$  происходило в тепловые максимумы межледниковий, как и образование более молодых минералов (см. табл. 2, обр. 8 и 10), отобранных из месторождений с островной многолетней мерзлотой. Недостаток радия и иногда  $U^{234}$  в некоторых пробах связан, возможно, с некоторой миграцией их в многолетнемерзлых породах.

На месторождениях, расположенных в аридных слабо всхолмленных и предгорных районах, широко распространены минералы с возрастом более 500 тыс. лет. При этом некоторые из них, например плотный прожилок уранофана и  $\beta$ -уранотила (обр. 19), стенин в виде крупных квадратных табличек (обр. 67), торбернит (обр. 70) и др., характеризуются равновесным или близким к равновесию (в пределах ошибки анализа) состоянием всех изотопов, следовательно, возраст этих образований не менее 1,5 млн. лет. Во многих пробах наблюдается близкое к равновесию отношение

Таблица 2 Отношение изотопов радиоактивных элементов и возраст минералов уранила

Номер образца	Характеристика образцов и места отбора проб	$U^{234}/U^{238}$	$Io/U^{235}$	$Ra/U^{234}$	Возраст, тыс. лет
<b>Тундра, среднегорный рельеф</b>					
1	Отенит в виде мелких пластинок в граните	0,98	1,05	0,85	>1500
2	Уранофан в виде розеток по трещинам гранита	1,02	1,08	0,98	>1500
3	Торбернит в лимонитизированном граните	1,04	1,02	1,17	>1500
<b>Лесной район со сплошной многолетней мерзлотой. Среднегорный рельеф</b>					
4	Ураноцирцит в виде квадратных пластинок в кварцевой жиле	0,91	1,06	1,0	~500
5	Ураноспинит в виде мелких кристаллов (1—2 мм) в граните	0,84	1,10	1,04	>500
6	Сабугалит в виде крупных кристаллов (3—4 мм) в граните	1,05	1,02	0,91	>1500
7	Уранофан в виде корочки по трещине гранита	1,00	0,98	0,64	>300
<b>Лесная зона с островной многолетней мерзлотой. Мелкогорный рельеф</b>					
8	Новачекит по трещинам в граните	1,09	0,90	0,94	~200
9	Смесь арсенатов уранила в виде присыпок в граните	0,97	1,03	0,84	~500
10	Смесь уранофана с арсенатами уранила в глинистом веществе	1,34	0,98	0,64	~180
11	Ураноспинит по трещинам гранита	1,02	1,00	0,99	>1500
<b>Степные и лесостепные равнинные районы</b>					
12	Фосфуранкальцилит, развивающийся по отениту	0,94	0,41	0,07	~68
13	Отенит в глинистой коре выветривания	0,95	0,55	0,30	~100
14	Фосфуранкальцилит, развивающийся по отениту и сабугалиту	1,22	1,02	—	>500 << 1500
15	Сабугалит в глинистой коре выветривания	0,97	1,00	—	~1500
16	Фосфуранкальцилит, развивающийся по отениту	0,89	0,77	—	~200
17	Отенит, по которому развивается фосфуранкальцилит	0,90	1,26	0,08	<500?
<b>Слабовсхолмленный аридный район</b>					
18	Шрекингерит из щебенистой коры выветривания	1,07	0,10	0,006	~12
19	Плотный прожилок, состоящий из уранофана и $\beta$ -уранотила	0,96	1,07	1,01	>1500

Продолжение табл. 2

Номер образца	Характеристика образцов и места отбора проб	$U^{234}/U^{238}$	$Io/U^{234}$	$Ra/U^{238}$	Возраст, тыс. лет
20	Шрекингерит из линейной глинистой коры выветривания	0,88	0,12	—	~17
21	Фосфуранкальцит из линейной глинистой коры выветривания	0,97	0,69	—	~150
22	Карнотит из линейной глинистой коры выветривания	0,90	0,72	—	~190
23	Шрекингерит по трещинам дробленых эффузивов	1,23	0,30	—	~33
24	Шрекингерит с примесью карнотита в зоне дробления эффузивов	0,96	0,20	0,019	~28
25	Стрелкинит в трещинах эффузивов	0,95	0,75	0,58	~190
26	$\beta$ -уранотил в виде плотных корок по трещинам в эффузивах	0,97	0,99	0,75	>1500
27	Уранофан в щербенистой коре выветривания эффузивов	1,06	1,20	0,60	<500
28	Уранофан в виде кристаллов по трещинам эффузивов	1,09	1,00	0,72	>1500
29	Урансодержащий повеллит	1,02	1,00	0,59	>1500
30	$\beta$ -уранотил в виде спутанноволокнистых налетов в эффузивах	0,88	1,02	—	<500
31	Метатейнерит в виде квадратных табличек	1,16	1,15	0,70	<500
32	Шрекингерит в ассоциации с гипсом и каолинитом	0,97	0,60	0,017	~120
33	$\beta$ -уранотил в виде налетов по трещинам эффузивов	0,99	1,00	—	>500
34	Водородный ураноспинит в виде мелких пластинок	1,31	1,00	0,69	~170
35	Шрекингерит в виде желваков в четвертичных суглинках	0,95	0,03	0,20	~2
36	Шрекингерит в виде желваков в коре выветривания	2,81	0,06	0,17	~2—4
37	То же	0,71	0,04	0,06	<10
38	Бетпакдалит	1,00	1,04	0,86	>500
39	Землистый уранофан в трещине эффузивов	0,94	0,91	0,83	~410
40	Игольчатые налеты уранофана	0,99	0,89	—	~280
41	Ураноспинит по трещинам эффузивов	0,83	1,70	0,03	~500
42	Натриевый болтвудит по трещинам в эффузивах	0,70	0,22	0,01	~40
43	То же	1,86	0,62	—	~45
44	" "	1,82	0,22	0,15	~15
45	Урансодержащий вульфенит в гранитах	0,90	0,85	0,97	~300
<b>Высокогорный район с резкорасчлененным рельефом</b>					
46	Уранофан по трещинам кварцевых порфиров	2,71	0,89	0,62	~40
47	Казолит по трещинам кварцевых порфиров	1,80	0,20	—	~15

Продолжение табл. 2

Номер образца	Характеристика образцов и места отбора проб	$U^{238}/U^{235}$	$Io/U^{235}$	$Ra/U^{238}$	Возраст, тыс. лет
48	Гуммитовый прожилок	0,88	1,22	0,91	<500
49	Урансодержащий ярозит, развивающийся по прожилку гуммита	0,95	1,16	4,70	<500
50	Урансодержащий лимонит, развивающийся по гуммитовому прожилку	0,99	0,76	0,67	<175
51	Цейнерит по трещинам альбитофинов	0,89	0,92	—	~400
52	Урансодержащий лимонит, пропитывающий альбитофиры	0,77	0,89	1,80	~400
53	Отенит в виде налетов табличек по трещинам гранитов	0,75	0,85	0,70	~400
54	Казолит в смеси с торбернитом в гранитах	0,74	0,81	0,48	~400
55	Натроотенит в виде корочек по трещинам в гранитах	1,74	0,91	0,015	~87
56	Казолит по трещинам лимонитизированных альбитофинов	1,25	0,25	—	~30
57	Торбернит по трещинам каолинизированных альбитофинов	1,80	0,60	0,07	~40
58	Шрекингерит в виде желваков в делювиальных отложениях	1,10	0,10	0,01	12
59	Новачекит по трещинам лимонитизированных эффузивов	1,07	0,60	0,02	100
60	$\beta$ -уранотил по трещинам лимонитизированных эффузивов	1,80	0,20	0,25	15
61	Цейнерит на корочках лимонита	0,94	0,78	0,85	190
62	Отенит по трещинам каолинизированных альбитофинов	1,85	0,60	—	40
<b>Среднегорный и предгорный аридный район</b>					
63	Урсилит в трещине кварцевых порфиров	0,95	0,96	0,88	~400
64	Кальцийурсилит на кальцитовой корочке	0,96	0,95	—	~400
65	Ураноспинит в виде пластинок по трещинам гранитов	2,70	1,01	0,78	~60
66	Арсенуранилит, развивающийся за счет ураноспинита и новачекита	1,18	0,97	0,77	200
67	Отенит в виде крупных (0,5 см) квадратных табличек	0,98	1,00	1,10	>1500
68	Фосфуранкальцилит в аргиллизированных гранитах	1,24	0,87	0,74	140
69	Отенит по трещинам лимонитизированных гранитов	0,96	0,95	—	400
70	Торбернит по трещинам лимонитизированных гранитов	0,99	1,08	1,09	>1500
71	Натроотенит по трещинам лимонитизированных гранитов	1,25	0,86	0,87	145
72	Цейнерит по трещинам лимонитизированных гранитов	1,10	0,93	0,86	165

Продолжение табл. 2

Номер образца	Характеристика образцов и места отбора проб	$U^{234}/U^{238}$	$Io/U^{238}$	$Ra/U^{238}$	Возраст, тыс. лет
73	Уранофан в выветрелых палеозойских гранитах	2,98	0,18	—	~8
74	Отенит в четвертичных суглинках	1,49	1,15	—	~200
75	Вторичные урановые минералы в загипсованных суглинках	2,15	1,09	—	~280
76	Уранофан в суглинках четвертичного возраста	1,70	1,35	—	~190

$U^{234}/U^{238}$  и  $Io/U$  при недостатке, иногда значительном, радия. Возраст их может быть принят  $> 500-1500$  тыс. лет, так как радий — более подвижный изотоп — мог мигрировать в последние несколько тысяч лет. В то же время в таких пробах как ураноспинит (обр. 41), торбернит (обр. 57), натроотенит (обр. 55) приведенные абсолютные возрасты следует принимать с учетом геологических факторов, так как вместе с радием из минералов, возможно, выносилось и некоторое количество урана. Также условным можно считать возраст для минералов, в которых отмечается большой избыток радия, например урансодержащий ярозит и лимонит (обр. 49 и 52), хотя определение его как  $< 500 \sim 400$  тыс. лет, очевидно, близко к истинному.

И, наконец, некоторые образцы минералов, такие как отенит (обр. 17), мало пригодны для определения абсолютного возраста, ввиду того что из них после отложения минерала мигрировали  $U^{234}$  и  $Ra$ . Большое превышение равновесия в отношении  $Io:U$  свидетельствует о значительном выщелачивании урана из минералов в последние несколько сот тысяч лет, поэтому рассчитанный возраст надо оценивать минеральными ассоциациями места отбора образцов.

Наиболее молодыми минералами в зоне окисления рудопроявлений аридных районов являются шрекингериты, развитые в самых верхних горизонтах рудных тел (см. табл. 2). В анализированных образцах абсолютный возраст шрекингеритов изменяется от  $\sim 2$  до 120 тыс. лет, при этом из девяти определений только в одной пробе возраст минерала достигает 120 тыс. лет, а в остальных он колеблется от  $\sim 2$  до 33 тыс. лет. Отношение  $Io/U$  в них изменяется от 0,03 до 0,6;  $U^{234}/U^{238}$  — от 2,81 до 0,71; а  $Ra/U$  — от 0,006 до 0,2. Низкие отношения  $U^{234}/U^{238}$  в шрекингеритах некоторых изученных автором образцов связаны, очевидно, с тем, что эти минералы образовались по выщелоченным участкам рудных тел, где отношения  $U^{234}/U^{238}$  были ниже 1. И в других минералах эти отношения никогда не достигали тех величин ( $> 10$ ), которые отмечаются иногда в водах. Небольшой абсолютный воз-

раст минералов равнинных и слабо всхолмленных районов также характерен для большинства образцов фосфуранкальцилита, который в изученных случаях развивается по фосфатам уранила типа отенита, а также для стрелкинита, натриевого болтвудита и карнотита, замещающих около поверхности более древние минералы. Все минералы месторождений, расположенных в высокогорных районах, также имеют небольшой абсолютный возраст  $< 500$  тыс. лет. На рудопоявлениях предгорных, слабо всхолмленных и равнинных районов очень часто отмечаются минералы, в которых отношения  $\text{Io}/\text{U}^{238}$  и  $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$  близки к 1 (в пределах ошибки анализов), что дает основание относить их к древним, возможно дочетвертичным образованиям, хотя на них широко распространены, главным образом в приповерхностных горизонтах, молодые (позднечетвертичные) минералы.

### ЛОКАЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ

Влияние локальных факторов подробно разбиралось при анализе условий образования минералов и будет освещаться ниже при рассмотрении процессов окисления основных типов урановых руд и характеристике гипергенной зональности, поэтому здесь достаточно остановиться на основных положениях, вытекающих из этих данных.

Минеральный состав рудных тел оказывает решающее влияние на интенсивность проявления гипергенных процессов, состав окисленных руд и на глубину развития гипергенеза. Урановые руды характеризуются большим спектром минеральных ассоциаций. Урановые рудопоявления известны практически во всех эндогенных и экзогенных типах других полезных ископаемых. Наиболее часто отмечаются следующие минеральные типы руд: урано-ториевые, золото-титано-урановые, урано-циркониевые, урано-магнетитовые, урано-сульфидные, селено-урановые, урано-угольные, урано-битумные, урано-торфяные, урано-ванадиевые, урано-фосфорные, собственно урановые и промежуточные.

При гипергенной проработке урано-циркониевых, урано-ториевых, урано-титановых, золото-титано-урановых, урано-магнетитовых и собственно урановых руд свободный кислород, растворенный в подземных водах, в основном расходуется на окисление урана, поэтому, если наблюдается хорошая водопроницаемость рудных тел, зона окисления при прочих равных условиях будет иметь большую глубину и интенсивное проявление. Состав вод, циркулирующих в зоне гипергенеза этих месторождений, практически не отличается от состава вод данного района.

Окисление урано-фосфорных руд также не сопровождается значительным изменением состава вод района месторождения, фосфор не поглощает кислород подземных вод, поэтому на этих месторождениях процессы гипергенеза могут развиваться на большую глубину. Однако апатит довольно устойчив в зоне гипергенеза, кроме того, он является сильным сорбентом урана, в связи с чем процессы гипергенного перераспределения урана при прочих равных усло-

виях здесь будут проявлены слабее. При изменении урано-ванадиевых руд кислород подземных вод идет на окисление ванадия, при наличии сульфидов ванадия он расходуется еще на окисление серы. Последнее сопровождается понижением рН и изменением химического состава подземных вод. Процесс окисления здесь может быть интенсивным, хотя глубина окисления будет меньше (при прочих равных условиях) по сравнению с упомянутыми выше типами руд.

Окисление урано-сульфидных руд, особенно при высоком содержании дисульфидов (см. гл. 3), сопровождается формированием сильно кислой среды. Процесс изменения этого типа руд будет интенсивным, но развивается он на меньшую глубину по сравнению, например, с собственно урановыми рудами.

И, наконец, окисление урано-угольных и урано-битумных руд в большинстве случаев аналогично одному из названных выше типов руд, хотя уголь и битумное вещество интенсивно поглощают кислород и сорбируют уран, поэтому значительно замедляют процессы окисления и гипергенного перераспределения урана.

Влияние жильной массы, структурно-текстурных особенностей руд, характера боковых пород и условий залегания руд на урановых месторождениях аналогичны таковым сульфидных месторождений. Эти факторы подробно рассмотрены С. С. Смирновым [1936 г.], Ф. В. Чухровым [1950, 1955 г.] и др.

Таким образом, зона гипергенеза рудных месторождений, в том числе и урановых, является отражением действия совокупного числа факторов, которые, согласно С. С. Смирнову и Ф. В. Чухрову, можно подразделить на региональные и локальные. Локальные факторы—минеральный состав, текстурно-структурные особенности руд, характер вмещающих пород, жильной массы и др.—сказываются только на отдельных месторождениях или более локально на одном месторождении либо его части. Региональные факторы—климат, геоморфология, гидрохимическая зональность, длительность континентального развития, общие особенности металлогении и химизма вод данной области—влияют относительно одинаково на все месторождения данного региона.

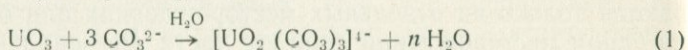
Следует иметь в виду, что современные климатические, геоморфологические и другие условия отражаются лишь на процессах, протекающих в настоящий момент. Большинство же месторождений имеют зоны гипергенеза древнего возраста, ввиду чего они могут быть сформированы в условиях, резко отличных от тех, которые господствуют в настоящий момент. Современные условия, хотя и накладывают специфические особенности, часто не являются решающими для формирования определяющего характера зоны гипергенеза района. Это хорошо иллюстрируется примерами арктических районов, где современный гипергенез имеет ограниченные масштабы, в то же время здесь встречаются глубокие зоны окисления, сформированные до наступления многолетнего промерзания горных пород, связанного с глобальными изменениями физико-химических условий Земли.

## ПРОЦЕССЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ОСНОВНЫХ ТИПОВ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

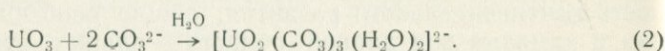
В урановых рудах наблюдается большой спектр минеральных ассоциаций, которые по характеру гипергенных изменений можно сгруппировать в следующие основные типы: собственно урановые, урано-сульфидные, урано-фосфорные, урано-ванадиевые и урановые с органическим веществом. В этих типах могут быть выделены подтипы или разновидности основных типов руд, изменение которых рассмотрено ниже.

### ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОБСТВЕННО УРАНОВЫХ РУД

Преобразования первичных урановых минералов в этом типе руд, как и в других, на что обращалось внимание ранее [Экзогенные эпигенетические месторождения ..., 1965], начинаются с растворения шестивалентного урана водами, не содержащими свободного растворенного кислорода, в слабо восстановительной обстановке. Растворение  $UO_3$ , который содержится во всех неокисленных минералах урана, в этом типе руд, где развиты воды, содержащие в повышенных количествах углекислоту (см. табл. 1), можно записать суммарной реакцией:



или



Образование трикарбонат- или дикарбонатдиаквауранила зависит главным образом от рН подземных вод и концентрации  $CO_3^{2-}$ , другие комплексы в таких водах в большинстве случаев находятся в подчиненных количествах [Мак-Клейн Л. А. и др., 1958; Попова Т. П., 1962 г.; Дроздовская Л. А., Мельник Ю. П., 1967 г.; Наумов Г. Б., 1975 г.; и др.]. Иногда возможно образование в преобладающих количествах в подземных водах собственно урановых месторождений сложных фтор-сульфат-карбонатных и недиссоциированных молекул монокарбонатуранила  $UO_2(CO_3)^\circ$ , аналогичных комплексам, наблюдаемым в минералах соответственно шрекингерите и резерфордине.

Особенно интенсивное растворение и изменение первичных урановых минералов происходит в зоне циркуляции вод, содержащих свободный растворенный кислород, когда начинает окисляться четырехвалентный уран. Окисление четырехвалентного урана в этом

типе руд происходит в основном тремя способами: 1) прямым воздействием растворенного в подземных водах свободного кислорода на  $UO_2$ ; 2) окисление  $UO_2$  трехвалентным железом, образующимся при изменении железосодержащих карбонатов, хлоритов и других минералов железа, присутствующих в этом типе руд; 3) действием четырехвалентного марганца на  $UO_2$ .

Четырехвалентный марганец образуется в этом типе руд главным образом при окислении марганецсодержащих карбонатов, хлоритов, слюд и др.

Термодинамически легко доказать, что реакция между  $O_2$  и  $UO_2$  должна идти в сторону образования  $UO_2^{2+}$ . Окислительный потенциал кислорода  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  в нейтральной среде равен +0,815В, в кислой среде он повышается до +1,229В. Потенциал реакции  $UO_2^{2+} + 2e^- \rightarrow UO_2$  равен +0,33В. Следовательно, реакция между  $O_2$  и  $UO_2$  должна идти в сторону образования  $UO_2^{2+}$ . Это подтверждается и вычислением константы равновесия реакции по нормальным окислительным потенциалам:

$$\lg K = \frac{[E_{O_2} - E_{UO_2^{2+}}] \cdot 2}{0,058} = \frac{[0,815 - 0,33] \cdot 2}{0,058} = \\ = \sim 16,8, \text{ откуда } K = 1 \cdot 10^{16,8}.$$

Таким образом, реакция окисления четырехвалентного урана в шестивалентный теоретически возможна за счет кислорода воздуха. И хотя большая разность потенциалов и величина константы равновесия еще не указывают на скорость протекания реакции, в природе, очевидно, данное явление имеет место. Об этом свидетельствует, отмечаемое на многих месторождениях увеличение содержания шестивалентного урана в чернях и настурине, развитых ближе к поверхности, по сравнению с теми же минералами на более глубоких горизонтах.

Окисление железистых карбонатов, хлоритов, а также сульфидов железа приводит к быстрому окислению четырехвалентного урана до шестивалентного. Разбор кинетики окисления четырехвалентного урана трехвалентным железом рассмотрен ниже, при анализе процессов гипергенеза урано-сульфидных руд, где эти реакции имеют решающее значение в данном процессе. Четырехвалентный марганец по отношению к четырехвалентному урану является энергичным окислителем. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы:  $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$  равен 1,236 [Латимер В. Н. Окислительное состояние ..., 1954 г.], а системы  $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$  в сернокислом растворе составляет 0,407В [Хлопин В. Г., Гуревич А. М., 1943 г.]. Потенциал системы  $UO_2^{2+} - UO_2$ , вычисленный по изобарным потенциалам

$$UO_2^{2+} \text{ и } UO_2, E^0 = \frac{\Delta z^0 [UO_2 (K) - \Delta z^0 [UO_2^{2+} (B)]]}{2 \cdot 23,05} = \frac{-245,6 - (-236,4)}{2 \cdot 23,06} =$$

= 0,221 В, еще ниже.

Приведенные величины стандартных потенциалов показывают только термодинамическую возможность окисления  $UO_2$  двуокисью

марганца в кислых растворах. В природных системах протекают значительно более сложные процессы. Здесь всегда присутствует железо, которое при наличии  $MnO_2$  значительно увеличивает растворимость  $UO_2$ . По данным А. П. Филиппова и Е. А. Каневского [1964], наиболее высокий потенциал в системе  $UO_2—MnO_2—Fe(II)—H_2SO_4$  наблюдается в том случае, когда система содержит только  $MnO_2$  без  $Fe(II)$ . Степень окисления  $UO_2$  в этих условиях примерно в три раза ниже, чем в присутствии железа.

В реальных природных условиях окисления  $U(IV)$  в растворе всегда содержатся катионы и анионы переменной валентности, которые также влияют на величину окислительно-восстановительного потенциала. Однако роль других ионов в установлении  $Eh$  водной среды по сравнению с ионами железа и марганца в природных условиях зоны гипергенеза, очевидно, невелика, ввиду их низкого содержания в водах.

Процесс окисления собственно урановых руд, лишенных заметных количеств сульфидов, обычно протекает в гидрокарбонатной, гидрокарбонатно-хлоридной и реже сульфатно- или хлоридно-гидрокарбонатной почти нейтральной или слабощелочной среде. В таких условиях уран входит в состав очень устойчивых в водных растворах карбонатных комплексов и при наличии хорошей водопроницаемости рудных тел легко мигрирует, не образуя заметных вторичных минеральных скоплений на месте залегания первичных урановых руд. Только в плотных слабопроницаемых участках рудных тел ввиду замедленной циркуляции и дефицита водной среды происходит не растворение, а гидратация первичных минералов с частичным привнесом дополнительных компонентов и образованием гнезд, прожилков, кайм и оторочек, часто называемых «гуммитами». Состав и строение их изучались многими исследователями [Thoreau J., Du Trieu de Terdonck R., 1933 г.; Черников А. А., 1962; Белова Л. Н., 1975; Копченлова Е. В. и др., 1975 и др.]. Ниже приведем примеры наиболее характерных вариантов стадийного замещения первичных минералов минералами уранила.

Месторождение Шинколобве расположено в водораздельной части рек Муры и Панды и находится на абсолютной высоте 1400 м, слегка возвышаясь над окружающей местностью. Вмещающие оруденение породы имеют в основном доломитовый состав со значительной долей магнезита [Деррикс Ж. Ж., Ваэс Ж. Ф., 1956 г.; Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960]. Урановая минерализация представлена мелкими жилами и прожилками, грубо ориентированными по напластованию, что придает структуре характер штокверка. Наряду с уранинитом, являющимся главным минералом руд, некоторая доля принадлежит сульфидам никеля, кобальта, меньше молибдена и меди. Характерно присутствие монацита, селенидов и иногда золота. Однако большая часть жил сложена только уранинитом и, в частности, выходы рудных тел на поверхность являются собственно урановыми [Vaes I. F., Guillemin C., 1959]. Первая значительная сульфидная жила была обна-

ружена только на глубине 79 м. Жильные минералы представлены доломитом, магнезитом, кварцем, реже хлоритом и арагонитом.

Около поверхности уранинит почти полностью замещен вторичными минералами, ниже глубины 79 м от поверхности вторичные минералы встречались редко. Большинство гипергенных минералов образовалось *in situ*. По данным Ж. Торо и Р. дю Трие де Тердонк [Thoreau J., Du Trieu de Terdonck R., 1933 г.], от центра к зальбандам жил выделены следующие зоны: неизмененного уранинита, бурых, оранжевых, желтых и зеленых руд; минералы последней зоны рассеяны во вмещающих породах.

Зона бурых руд включает янтинит, беккерелит, кюрит, скупит, фурмальерит, бильетит, вандендрисшент, масюйит, вёлсендорфит; часто отмечаются уранотил и склодовскит. Янтинит является первым минералом изменения уранинита. Преобладают в зоне беккерелит и кюрит, остальные минералы встречаются в подчиненном количестве.

Оранжевые руды сложены в основном кюритом и силикатами (содинит, казолит и уранотил), в подчиненном количестве в них находится беккерелит. Желтые руды состоят главным образом из силикатов (склодовскит, уранофан, казолит и реже купросклодовскит) и фосфатов (ренардит, парсонсит, девиндит, дюмонтит); зеленые — из фосфатов (торбернит, парсонсит, ренардит, салент).

В вертикальном направлении также выделяются некоторые закономерности [Vaes I. F., Guillemin C., 1959]. Скупит очень часто встречается в верхних частях месторождения и редко наблюдается на более глубоких горизонтах. Беккерелит развивается на всю глубину зоны окисления. Кюрит наиболее широко развит в верхней части месторождения. Масюйит встречается в глубинной части зоны окисления. Янтинит выделяется только в местах, где сохранился неизмененный уранинит.

Для силикатов отмечается следующая закономерность. Содинит — очень распространенный минерал у поверхности, на глубине образуется редко. Причина его широкого развития (как и скупита) в верхних горизонтах и редкого на нижних не совсем ясна и связана, вероятно, с низкой минерализацией поверхностных вод, которая на глубину увеличивается. При этом повышается активность других ионов, помимо урана и кремния, в подземных водах. Склодовскит развит только около поверхности и, наоборот, редкий минерал у поверхности — уранофан — очень распространен на более глубоких горизонтах. Есть указания также о том, что девиндит, дюмонтит и парсонсит не встречаются на глубине.

Все эти данные также свидетельствуют о том, что условия окисления у поверхности и на глубине различны, очевидно они связаны с вышеотмеченным изменением первичного состава руд в вертикальном разрезе, с увеличением количества сульфидов с глубиной, окисление которых приводило к существенному изменению минерализации подземных вод.

Широкое распространение магниевых минералов уранила — салента, склодовскита, редких на других урановых месторождени-

ях — объясняется составом вмещающих пород и жильных минералов (наличием доломита и магнезита). В СССР наиболее отчетливое и последовательное замещение настурана окисленными продуктами наблюдалось автором на двух типах месторождений. Месторождения первого типа расположены в гумидном среднегорном районе и приурочены к палеовулкану, сложенному верхнемеловыми — палеогеновыми средневкрапленными кварцевыми порфирами, рассеченными тремя системами разрывных нарушений. Формирование этих нарушений совпало во времени с процессами постмагматического минералообразования, которое протекало в три последовательных этапа: пневматолитовый, гидротермальный I и гидротермальный II. Подавляющее большинство выявленных рудных тел месторождений залегает в пределах жерловины вулкана и связано с первым гидротермальным этапом. Главными минералами этого этапа являются серицит, кварц, настуран; второстепенными — флюорит, сидерит, кальцит; редкими — гематит, биотит, уранинит, галенит, пирит, молибденит и др. Подземные воды очень слабо минерализованы, гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридные кальциево-натриевые, реже сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые, нейтральные или слабощелочные (до pH 8), очень редко слабо кислые (до pH 6,2). Молибден, фосфор и мышьяк в водах определяются в низких концентрациях, обычно от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  г/л. Ванадий — всегда в количестве  $5 \cdot 10^{-5}$  г/л. Очень в редких случаях содержание молибдена и мышьяка достигает  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л. Кремниекислота определяется в концентрациях 10—21 мг/л. При слабой минерализации подземных вод эта величина является довольно высокой. Подземные воды месторождений характеризуются наличием  $\text{CO}_2$  своб.  $\sim 0,2$  г/л и присутствием гуминовых кислот в верхних частях подземного потока, которые вымываются из заболоченных почв рудного поля месторождений.

Месторождения второго типа расположены в равнинном степном и лесостепном районе в метаморфических породах средней серии докембрия. Урановое оруденение локализуется в северо-западных тектонических нарушениях. Пострудные тектонические движения очень незначительного масштаба выразились в небольшом дроблении пород и гидротермальных минералов. Отложение рудных минералов и изменение вмещающих пород на месторождениях проходили в два этапа: дорудный — пневматолито-гидротермальный и рудный — собственно гидротермальный. В гидротермальном этапе выделяются три стадии — сульфидная, настурановая и карбонатная. Сульфидная стадия проявлена крайне ограниченно. Настурановая стадия выражена интенсивно, с нею связано выделение настурана, хлорита и незначительных количеств молибденита и пирита.

Современные подземные воды месторождений слабominерализованные сульфатно-гидрокарбонатные, гидрокарбонатно-сульфатные, нейтральные или слабощелочные. В единичных случаях в участках скопления окисляющихся сульфидов отмечаются сла-

бокислые воды (рН 5,6—6,8). Таким образом, на месторождениях второго типа в отличие от первого проявилась сульфидная минерализация. В связи с этим в составе вод, циркулирующих в зоне гипергенеза месторождения второго типа, несколько повышается доля сульфатов, в начальных стадиях окисления сульфидов рН иногда понижается до 5,6. Однако крайне незначительное и спорадическое развитие сульфидов слабо отразилось на характере минерализации подземных вод. Настуран, например, в сланцах образует главным образом мономинеральные выделения, поэтому зона окисления обоих типов месторождений имеет много общих черт. В их рудах наблюдаются постепенные переходы от неизменного настурана через серовато-черный гидронастуран к янтарно-желтым ургитам, которые в свою очередь сменяются оторочками, сложенными беккерелитом и свинецсодержащими гидроокислами в смеси с ургитом и уранофаном. Гидроокислы уранила к периферии гнезд всегда сменяются оторочками силикатов уранила (рис. 3).

Чем меньше мощность прожилков настурана и чем больше проницаемость пород, тем уже полоска гидроокислов уранила, развивающаяся вокруг настурана. В обводненных участках прослеживается полное замещение прожилков настурана смесью силикатов и гидроокислов уранила на той же глубине, на которой в плотных участках настуран замещен только гидроокислами.

В процессе дальнейшего изменения, обычно у поверхности, настуран замещается материалом, представляющим собой тесную смесь глинистых минералов и минералов уранила. В рудах месторождений первого типа минералы уранила в этой смеси представлены только силикатами (уранофан,  $\beta$ -уранотил, реже казолит), лишь иногда в поверхностных горных выработках отмечается отенит; на месторождениях второго типа — силикатами (уранофан,  $\beta$ -уранотил, склодовскит) и фосфатами (отенит, торбернит, а около поверхности фосфуранкальцит).

На обоих типах месторождений широко развит еще один тип замещения гидроокисно-силикатных и настурановых прожилков бурым урансодержащим минералом железа. В результате вокруг настурана или гидроокислов уранила образуются скопления изометрической формы этого минерала (см. рис. 3), находящегося в прорастании с глинистым минералом и обломками пород. Природа

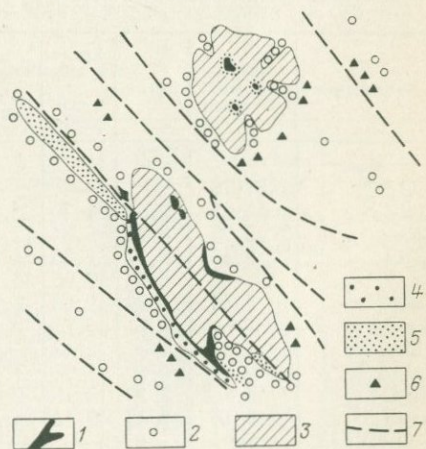


Рис. 3. Замещение настурана вторичными минералами.

1 — настуран; 2 —  $\beta$ -уранотил и уранофан; 3 — бурый железо- и урансодержащий минерал; 4 — гидроокислы типа кюрита — фурмарьерита; 5 — ургит; 6 — лимонит; 7 — тектонические нарушения

и механизм образования его остаются неясными. Химическим анализом (табл. 3) устанавливается высокое содержание  $Fe_2O_3$ ,  $UO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2O$ . Форма нахождения этих компонентов в минерале не выяснена. Не исключено, что в данном случае мы имеем дело с новым минеральным видом.

На месторождениях первого типа автору удалось отобрать на анализы гидратированный настуран, янтарно-желтый ургит, ургит в смеси с гидроокислами уранила типа кюрита — фурьмарьерита, бурый железо- и урансодержащий минерал. Около поверхности отобраны силикаты уранила, развитые в виде плотных прожилков типа гуммита (см. табл. 3), очевидно образовавшиеся на конечной стадии его изменения, две последние пробы представляют собой переотложенный уранофан, развитый в виде налетов по трещинам пород. Сравнением приведенных анализов четко устанавливается интенсивный вынос урана в процессе окисления настурана и гипергенной переработки остаточных продуктов его изменения. Одновременно с выносом урана отмечается привнос кремния, алюминия, воды, железа в остаточные продукты, образующиеся на месте настурана.

Окисленные продукты всех стадий гипергенного изменения, образующиеся на месте настурана, по сравнению с настураном обогащаются также цирконием, ниобием, титаном, иногда молибденом. Уран, выносимый из окисляющегося настурана и остаточных продуктов его изменения, отлагается частично по трещинам в боковых породах.

Таблица 3 Химический состав гидратированного настурана и продуктов его изменения (в вес. %)

Компоненты	Гидратированный настуран	Ургит	Ургит в смеси с хлоритом	Ураножелезистый минерал с примесью породы	Буровато-желтые прожилки с глинистым веществом	Корки уранофана	Налеты уранофана
$UO_2$	31,76	—	—	—	—	—	—
$UO_3$	51,65	66,02	61,30	26,14	18,72	49,00	46,73
$SiO_2$	2,25	5,24	5,84	12,12	21,25	9,48	11,51
$Al_2O_3$	2,15	0,17	1,35	4,82	5,67	2,41	3,06
$Fe_2O_3$	—	2,06	7,06	36,95	36,87	2,58	3,70
$CaO$	2,54	3,93	2,50	1,12	1,58	2,40	2,30
$MgO$	—	0,71	0,27	0,58	0,48	0,41	0,36
$PbO$	1,8	—	2,43	—	1,00	0,91	1,00
$ZrO_2$	0,55	0,62	1,28	1,22	0,30	2,10	3,25
$Nb_2O_5$	4,86	3,70	3,15	2,11	1,40	9,00	8,00
$As_2O_5$	0,15	2,33	0,12	—	0,73	—	0,02
$K_2O + Na_2O$	—	—	—	—	0,23	1,23	1,22
$MnO_3$	0,06	0,04	0,03	0,05	0,01	4,86	4,65
$TiO_2$	—	0,30	0,70	0,67	0,19	1,93	2,55
$H_2O$	2,44	13,33	14,03	11,51	11,89	11,90	11,69
$Cl$	—	—	—	—	—	1,72	—
Сумма	100,21	99,45	99,63	97,29	100,29	99,93	100,11
							99,72
							99,83

На месторождениях первого типа переотложенные минералы представлены почти исключительно уранофаном и  $\beta$ -уранотилом. В очень ограниченных количествах в рудах встречены трегерит и ураноспинит. В зоне окисления месторождений второго типа, первичные руды которых содержат повышенные количества сульфидов, помимо уранофана и  $\beta$ -уранотила, широко распространены фосфаты уранила. ореол пород, обогащенных переотложенными минералами уранила, имеет горизонтальную мощность до 10—15 м. Переотложенные минералы уранила характеризуются относительной чистотой, спектральными и химическими анализами (см. табл. 3) в них практически не устанавливаются, например, цирконий, ниобий, титан, свинец, молибден — элементы-примеси, характерные для настурана месторождений первого типа.

Из неурановых минералов в зоне окисления данных месторождений заметные скопления образуют лишь лимониты, псиломелан, каолинит, монтмориллонит, кальцит и очень редко гипс. Сравнение химических анализов полностью окисленных, частично окисленных и первичных руд, произведенное по групповым пробам, отобраным на месторождениях второго типа (табл. 4), показывает, что в процессе окисления происходит последовательное обеднение руд ураном, магнием, натрием, серой, углекислотой; значительно слабее — молибденом, калием, свинцом и железом. Одновременно окисленные руды обогащаются кремнием, алюминием, марганцем и кальцием.

Е. В. Копченова, А. С. Авдонин и Г. А. Сидоренко [1975] изучили стадийное изменение тонкодисперсного настурана в альбититах. Они выявили постепенное замещение настурана рентгеноаморфными гидроксидами урана — гидронастураном и ургитом, по которым затем развивается силикат урана, кальция и свинца.

Таблица 4. Химический состав неизмененных, частично и полностью окисленных руд (в вес. %)

Компоненты	Первичные руды четырех объединенных проб	Смешанные руды 12 объединенных проб	Окисленные руды (50 проб)	Компоненты	Первичные руды четырех объединенных проб	Смешанные руды 12 объединенных проб	Окисленные руды (50 проб)
U*	1,0	0,91	0,37	CaO	0,200	0,225	0,280
Mo	0,012	0,010	0,008	Na <sub>2</sub> O	0,300	0,200	0,090
Pb	0,016	0,011	0,011	K <sub>2</sub> O	3,880	3,780	3,280
SiO <sub>2</sub>	64,100	64,710	65,670	S <sub>общ</sub>	0,710	0,543	0,030
TiO <sub>2</sub>	0,610	0,780	0,900	F	0,024	0,033	0,028
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,990	19,520	20,020	CO <sub>2</sub>	0,072	0,045	0,010
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,180	2,020	4,160	П.п.п.	3,040	3,020	4,320
FeO	3,600	2,910	—	H <sub>2</sub> O	0,397	0,373	0,400
MgO	1,360	1,210	0,57	ZrO <sub>2</sub>	0,008	0,014	0,008
MnO	0,032	0,041	0,05	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,150	0,240	0,198

\* Содержание дано в усл. ед.

На других отечественных и зарубежных месторождениях стадийное замещение настурана минералами уранила имеет менее отчетливый характер, часто нарушается и последовательность выделения минералов. Несколько примеров такого замещения будет дано в гл. 4 при описании гипергенной зональности урановых месторождений. Чаще всего нарушение стадийности в формировании минералов при окислении плотных собственно урановых руд вызвано присутствием сульфидов, арсенидов, коффинита в прожилках настурана или уранинита. Окисление, например, коффинита приводит в самом начале процесса к образованию силикатов уранила, а арсенидов и настурана — арсенатов уранила.

Тесное прораствание настурана с полевыми шпатами, особенно при малой величине зерен настурана, также ведет в самом начале процесса к формированию силикатов, но не гидроокислов уранила. Повышенная проницаемость рудных тел ведет главным образом к растворению настурана и уранинита и привнесу подземными водами различных химических соединений к окисляющимся участкам.

При хорошей пористости рудных тел, например на месторождениях, залегающих в песках, окисление собственно урановых рудных тел в подавляющем большинстве не сопровождается образованием минералов уранила. Когда проницаемость рудных тел неравномерная, в плотных участках формируются гидроокислы уранила, а в пористых участках настуран замещается уранофаном, шрекингеритом и другими минералами, но не гидроокислами. Так, на месторождении, расположенном в высокогорном районе, где современная зона окисления находится в начальной стадии развития, прожилки гуммита, в составе которых выделены кюрит, беккерелит и бильетит, отмечаются непосредственно у земной поверхности. А на глубине нескольких сантиметров от поверхности сохранились мономинеральные гнезда настурана и гидронастурана. По периферии и в более проницаемых участках они замещены гуммитом.

В стороне от гуммит-настурановых прожилков по трещинам вмещающих пород развит уранофан, образующий тонкие корки и землястые налеты. Помимо урановых минералов в этом месте отмечались только окислы марганца, кальцит и каолинит. Глубже количество настурана и гидронастурана в прожилках увеличивается и на глубине нескольких метров от поверхности они развиты в преобладающем количестве. В этом месте рудоносная трещина сочленяется с рядом послерудных трещин. Количество настурана в рудном теле ниже места сочленения трещин резко уменьшается, в то время как количество уранофана и урановых черней значительно увеличивается, гидроокислы уранила в этих местах не обнаружены, хотя зона окисления прослеживалась значительно глубже.

Таким образом, в зависимости от водопроницаемости руд измененце и окисление уранинита и настурана развиваются по-разному. В плотных мономинеральных массах окисление уранинита и настурана происходит через гидроокисную стадию, тогда как в

хорошо проницаемых участках эти минералы замещаются силикатами уранила, минуя гидроокисную стадию, при этом значительная часть урана выносится. Одновременное формирование и силикатов и гидроокислов уранила отмечали Е. В. Копченова, А. С. Авдонин и Г. А. Сидоренко [1975].

При окислении собственно урановых руд, залегающих в известняках, помимо выноса урана из легко проницаемых пород, отмечается образование шрекингерита, а в плотных слабо проницаемых участках — образование гидроокислов, силикатов и ваданатов уранила. Окисление таких руд будет рассмотрено ниже, при анализе зоны гипергенеза урано-ванадиевых месторождений. Они встречаются в этом типе месторождений и образуют лишь отдельные блоки, обедненные ванадием.

Наконец, необходимо остановиться на изменении и окислении браннеритов. В гипергенных условиях браннерит неустойчив и претерпевает сложные превращения, которые в малосульфидных слабопроницаемых участках визуально выражаются в изменении окраски минерала от черной через разных оттенков бурой до светло-желтой. Исследованием этих продуктов занимались Е. В. Копченова с соавторами [1970 г.] и Я. Д. Готман с сотрудниками [1971, 1972 г.]. В настоящее время выявлено, что изменение окраски продуктов замещения браннерита связано с окислением, гидратацией и избирательным выщелачиванием урана. Конечные продукты, оставшиеся на месте исходного браннерита, представлены анатазом и гидроокислами титана, в которых уран устанавливается от целых до сотых долей процента, однако каких-либо минералов уранила в них обнаружить не удается. Минералы уранила фиксируются на некотором удалении от этих прожилков. Они обычно представлены силикатами — уранофаном,  $\beta$ -уранотилом, болтвудитом, или, в случае наличия сульфидов в рудах, фосфатами и арсенатами — отенитом, торбернитом, ураноцирцитом, ураноспинитом и др.

Окисление собственно урановых руд, слабо затронутых послерудной тектоникой, не сопровождается значительным выносом урана из зоны окисления. Следовательно, в таких случаях накопление его в восстановительной обстановке идет слабо. Только в хорошо проницаемых рудах наблюдается значительное выщелачивание урана из зоны окисления и переотложения его в зоне цементации с формированием даже богатых руд из бедных первичных концентраций. Этот процесс особенно интенсивно и наглядно проявлен на месторождениях, залегающих в песках. Процесс их гипергенеза рассмотрен далее.

Таким образом, при хорошей водопроницаемости собственно урановых руд уран интенсивно мигрирует из зоны окисления. В мало проницаемых рудах формируются псевдоморфозы минералов уранила по первичным минералам с незначительным (от нескольких до десятков метров) рассеиванием минералов уранила в стороны от места залегания исходных продуктов. Окисление мономинеральных выделений настурана и уранинита в плотных поро-

дах сопровождается последовательной гидратацией и замещением их сначала гидроокислами, а затем силикатами, реже карбонатами, фосфатами, арсенатами, ванадатами и другими минералами уранила в зависимости от ряда факторов — климатических условий; наличия тех или иных минеральных комплексов в рудах и др. Окисление настуран-коффинитовых сростков, а также хорошо проницаемых настурановых руд происходит без формирования гидроокислов уранила.

При окислении браннерита отмечается замещение его сложным комплексом гидроокислов титана и анатазом с последовательным выщелачиванием урана из исходного материала. В общем случае окисление руды собственно урановых месторождений в подавляющем большинстве сопровождается миграцией урана, в них происходит значительная перегруппировка других элементов. Для степных и лесостепных равнинных районов можно наметить следующий миграционный ряд элементов (см. табл. 3 и 4), наиболее часто встречаемых в этом типе руд от более интенсивных мигрантов к менее интенсивным<sup>1</sup>: S (23,6), CO<sub>2</sub> (7,2), Na (3,3), U (2,7), Mg (2,2), Mo (1,5), Fe (1,4), K (1,18). Цирконий остается практически в тех же количествах, что и в первичных рудах. Другие элементы наблюдаются в более высоких концентрациях в окисленных рудах по сравнению с первичными. Можно наметить такой последовательный ряд обогащения окисленных руд этими элементами<sup>1</sup>: Mn (1,56), Cl (1,51), Ti (1,47), Ca (1,40), P (1,30), F (1,16), Al (1,05), Si (1,01).

В равнинных и слабовсхолмленных районах по тектоническим трещинам некоторых регионов СССР отмечаются глубокие (до 250—350 м) линейные древние (мезозойские или палеозойские) глинистые коры выветривания. В случае развития таких кор выветривания на урановых месторождениях в них отмечаются богатые гипергенные руды, в которых отмечаются минералы уранила, гидронастуран, настуран, коффинит и урановые черни. Образование этих руд достаточно сложно, так как после формирования линейных и площадных кор выветривания произошло захоронение их, с последующим подъемом уровня грунтовых вод и наложением урановой зоны цементации на руды, сформированные в коре выветривания.

Намечается следующий миграционный ряд некоторых химических элементов в таких рудах (от более интенсивных к слабым мигрантам): CO<sub>2</sub> (30,0), Mg (7,0), Na (4,3), Fe (1,5) и накопления других химических элементов в них в такой последовательности<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> В скобках заключены коэффициенты, показывающие интенсивность выщелачивания химических элементов из зоны окисления (коры выветривания) или накопления их. Они получены путем деления средних содержаний в % химических элементов в первичных рудах на средние содержания их в полностью окисленных рудах или рудах коры выветривания в первом случае и, наоборот, деления средних содержаний химических элементов в окисленных рудах или в рудах коры выветривания на средние содержания их в первичных — во втором, в случае накопления химических элементов в зоне окисления или коре выветривания.

Ni (11), Mo (4), S<sub>(общ)</sub> (3), V (3), Fe (2,5), Zr (2,5), K (2,4), Al (2,3), Ba (2,2), Be (2,2), Co (2), Y (2), Th (1,8), U (1,6), Cr (1,5), C<sub>орг</sub> (1,5), Si (1,5), P (1,2).

Сравнивая полученные таким путем данным с данными табл. 6, 7 и 8 по урано-фосфорным месторождениям, можно сделать следующие выводы.

1. Во всех случаях с разной интенсивностью мигрируют из окисленных и руд коры выветривания CO<sub>2</sub>, Mg, Na и накапливаются в них Al, Si, Ni, P, Zr, V, Th, Co, Y, Ba, Cr.

2. Для других определяемых химических элементов отмечаются более сложные перегруппировки, связанные с особенностями изменения физико-химических условий в зоне гипергенеза. В частности, накопления урана в рудах зоны окисления или коры выветривания в одних случаях связаны с наложением на них зоны цементации, в других случаях — с наличием осадителей и благоприятной геохимической обстановкой при окислении руд.

### ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНО-СУЛЬФИДНЫХ РУД

Урано-сульфидные руды широко распространены в СССР и за рубежом. Месторождения с этим типом руд иногда характеризуются большим преобладанием сульфидов над другими рудными минералами. Сульфиды часто отмечаются в них в повышенных концентрациях по сравнению с собственно урановыми рудами, не образуя существенного преобладания над урановыми минералами, и по существу представляют собой переходный подтип между собственно урановым и урано-сульфидным типами. Урановые минералы в неокисленных рудах этого типа представлены настураном, урановой чернью, реже коффинитом, иногда уранинитом, браннеритом и давидитом. В рудах урано-сульфидного типа среди сульфидов главными являются пирит, молибденит, нордизит, галенит, халькопирит, сфалерит, арсенопирит. Реже встречаются блеклые руды, ромбические и кубические арсениды, ферроселит (FeSe<sub>2</sub>), клаусталит и др. Из жильных минералов наиболее часто развиты карбонаты, кварц, серицит, хлорит, гидроалюмосиликаты, флюорит, барит и др. Подробная характеристика данного типа руд многократно описана в литературе. По преобладанию одного либо нескольких элементов на месторождениях выделяют урано-молибденовые, молибден-уран-свинцовые, медно-урановые; урано-свинцовые, урано-селеновые, урано-арсенидные и другие руды. Особую роль при окислении урано-сульфидных руд играют дисульфиды железа (пирит, марказит, мельниковит) и молибдена (молибденит, нордизит), так как окисление этих минералов сопровождается образованием серной кислоты. Пирит почти всегда, а дисульфиды молибдена часто присутствуют в рудах в более высоких концентрациях, чем другие сульфиды. Ассоциация урана с молибденом широко распространена на урановых месторождениях. В СССР месторождения урано-молибденовых руд выделяются в самостоятельную рудную формацию [Готман Я. Д., Зубрев И. Н., 1963 г.; Власов Б. П. и др., 1966 г.; и др.].

Для месторождений этой формации наиболее характерна тесная ассоциация урановых и молибденовых минералов и частая одновременность их образования [Власов Б. П. и др., 1966 г.; Геология гидротермальных месторождений ..., 1966; Рехарский В. И., Плят И. Д., 1967 г.; Барсуков В. Л. и др., 1972 г.]. Урановые минералы этой парагенетической ассоциации представлены главным образом настураном, реже коффинитом и весьма редко уранинитом, а также браннеритом; молибденовые минералы — молибденит, нордизитом (фемолитом). Последний иногда является наиболее распространенным молибденовым минералом неокисленных руд, на некоторых месторождениях фемолит является единственным молибденовым минералом. В то же время на других месторождениях отмечается только молибденит. Ниже рассмотрим окисление урано-молибденовых и других урано-сульфидных месторождений раздельно, так как процессы гипергенеза этих руд при многих общих чертах имеют и значительные различия. Но вначале остановимся на некоторых чертах химии молибдена.

#### ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ХИМИИ МОЛИБДЕНА, ОКИСЛЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ СУЛЬФИДОВ

Из химии молибдена известно, что атомы элемента могут находиться в шести разных степенях окисления: 0, +2, +3, +4, +5 и +6. В природных условиях наибольшее значение имеют степени окисления +6, +3, +4, возможно +5. В неокисленных рудах молибден находится в четырехвалентном состоянии в молибдените и нордизите (фемолите). Достоверно синтезированы сульфиды трехвалентного и шестивалентного молибдена —  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и  $\text{MoS}_3$ . Менее строго доказано существование синтетического сульфида пятивалентного молибдена —  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ . В литературе имеется сообщение о существовании в природе трисульфида молибдена  $\text{MoS}_3$  [Clark A. H., 1971 г.].

О нахождении в природе сульфидов трех- и пятивалентного молибдена сведения отсутствуют. Однако часто наблюдаемый на урано-молибденовых и молибденовых месторождениях слабо изученный минерал нордизит содержит, возможно, сульфиды трех-, пяти- и шестивалентного молибдена. Некоторые из этих сульфидов легко получаются искусственно из растворов, близких к природным. Так, описаны случаи осаждения  $\text{MoS}_3$  струей сероводорода из слабосернокислого раствора при нормальном давлении.

Следовательно, образование минерала в природных условиях легко объяснимо. В низковалентном состоянии молибден, возможно, находится также в ильземанните, минерале слабо изученном. Наиболее обоснованно ему приписывается формула  $\text{Mo}_3\text{O}_8\text{nH}_2\text{O}$  или  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ , т. е. допускается присутствие двух атомов пятивалентного молибдена на один атом шестивалентного. В лабораторных условиях синтезированы гидроокислы промежуточных соединений, в которых молибден находится в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии. Эти гидроокислы называются молибде-

новой синью. Последняя очень сходна с ильземаннитом, поэтому есть основание предполагать возможное нахождение в ильземанните трех вышеуказанных валентных состояний молибдена. Допускается присутствие пентавалентного молибдена в ураномолибдате — моурите. Шестивалентный молибден входит в состав минералов, развитых в зоне окисления молибденовых и урано-молибденовых месторождений — вульфенита, повеллита, ферримолибдита, ураномолибдатов и др.

В водных растворах наиболее изучено поведение шестивалентного молибдена [Резников А. А., Нечаева А. А., 1962 г.; Жидикова А. П., Ходаковский И. Л., 1972; Тугаринов А. И. и др., 1973]. Установлено, что миграция молибдена осуществляется главным образом в виде  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . При pH 6,1 в водной фазе преобладает ион  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Понижение pH вызывает образование полиморфных соединений  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$ ,  $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$  и др. Допускается присутствие в кислых растворах катиона  $\text{MoO}_2^{2+}$  (в сульфатном растворе  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$ ), который преобладает при  $\text{pH} < 2$  и в природных условиях развит очень ограниченно. При взаимодействии молибденовых растворов с сероводородом атомы кислорода последовательно замещаются серой с образованием тиомолибдатных комплексов  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$ . О их присутствии в природных водах свидетельствует красный цвет растворов, наблюдаемый на некоторых урано-молибденовых рудопроявлениях. По А. Н. Зеликману, растворы тиомолибдатов при pH 7—10 имеют желтую окраску, которая при снижении pH становится ярко-красной.

Возможно также образование фторидных комплексов молибдена  $\text{MoO}_3\text{F}^-$  [Тугаринов А. И. и др., 1973]. Предполагается возможность переноса молибдена в виде молибдатных комплексов уранила типа  $[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2]^{2-}$  [Рехарский В. И., Плят И. Д., 1967 г.].

В отношении поведения в водных растворах молибдена более низкой валентности сведений мало. Известно, что при пропускании через раствор Мо (VI) сероводорода раствор окрашивается в синий цвет, т. е. образуются промежуточные соединения, в состав которых входит четырех-, пяти- и шестивалентный молибден. Известно, что растворы соединений пентавалентного молибдена, в отличие от соединений трехвалентного, достаточно устойчивы по отношению к кислороду воздуха.

#### ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНО-МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Окислению молибденовых руд посвящена обширная литература. Еще В. Эммонс [Вторичное обогащение рудных месторождений, 1935 г.] указал, что при окислении молибденита образуется ряд вторичных минералов. Правда, основываясь на слабой растворимости молибденита в соляной и серной кислотах, он пришел к ошибочному выводу о слабой подвижности молибдена. С. С. Смирнов [1936 г., 1951] относил молибденит к группе суль-

фидов, сравнительно медленно разлагающихся в зоне окисления. Он отмечал большую устойчивость молибдена по сравнению с марказитом и галенитом. Допуская, что в условиях повышенной кислотности молибден может мигрировать, С. С. Смирнов подчеркивал, что ни в одном из известных случаев окисления молибденито-кварцевых жил миграция молибдена не достигает такой степени, чтобы с нею приходилось считаться. В то же время он отмечает возможность накопления молибдена в зоне окисления некоторых свинцово-цинковых месторождений. Убедительные доказательства значительной подвижности молибдена в зоне гипергенеза впервые привел Ф. В. Чухров [1947 г., 1948 г., 1950] на примере ряда месторождений Казахстана. Позже значительная подвижность молибдена в зоне гипергенеза отмечалась многими исследователями: В. И. Виноградовым [1957 г.], Е. Е. Беляковой и др. [Гидрохимический метод..., 1962], Э. Г. Васильевой [1972], В. Т. Покаловым и В. Г. Орловым [1974].

Экспериментальные исследования, проведенные И. Г. Жильцовой и Л. Н. Карповой [1972], показали неодинаковую способность к окислению и растворению различных сульфидов молибдена. Эти данные согласуются с фактами, наблюдаемыми в природе. Наиболее устойчива гексагональная модификация молибденита, менее устойчив мелкочешуйчатый молибденит, представляющий собой смесь гексагональной и ромбической модификации, самый нестойкий — нордизит (фемолит). Кроме того, смесь настурана, пирита и молибденита резко увеличивает растворение последнего, особенно в области его максимальной устойчивости (слабо кислые и нейтральные растворы).

Рассматривая кривые растворения и окисления настурана, фемолита, пирита, двух модификаций молибденита в зависимости от рН и  $E_h$  растворов (рис. 4), составленные И. Г. Жильцовой, можно отметить, что настуран с различными кислородными коэффициентами (на рис. 4, а, б приведены их крайние члены) во всем изученном интервале  $E_h$  (от +0,1 до +1,46 В) растворяется и окисляется интенсивнее пирита и молибденита. Только фемолит при высоких значениях  $E_h$  сопоставим по энергичности растворения с настураном.

Зависимость растворимости и окисления изученных минералов от рН растворов более сложная. Фемолит растворяется энергичнее настурана и других сульфидов в области слабокислых (рН > 4), нейтральных и щелочных растворов. В кислых растворах (рН < 4) растворимость фемолита находится в интервале растворимости изучаемых разностей настурана. Другие сульфиды\* растворяются энергично в интервале растворимости испытуемых разностей настурана только в слабокислых и щелочных растворах. В средах, близких по реакции к обычным подземным водам, циркулирующим в участках начального окисления молибдено-урановых руд (рН ~ 7), области разрушения настурана и пирита накладываются друг на друга, что приводит к одновременному обогащению растворов ураном (до 2,5 г/л, см. табл. 1) и продуктами разрушения ди-

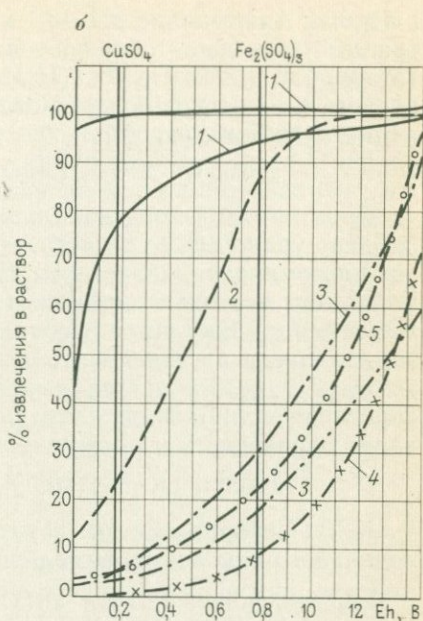
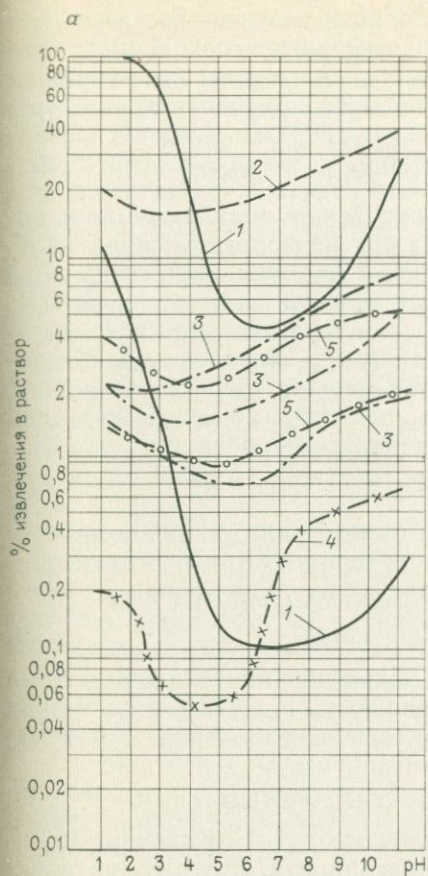
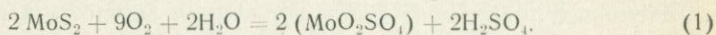


Рис. 4. Зависимость устойчивости настурана, сульфидов молибдена и железа:

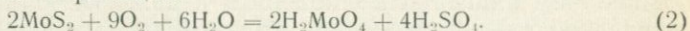
а — от pH раствора, б — от Eh исходного раствора. 1 — настуран; 2 — фемолит; 3 — пирит; 4 — гексагональный молибденит; 5 — гексагональный + ромбический молибденит

сульфидов, придающим водам низкий pH. В кислых средах ( $\text{pH} < 3$ ) все сульфиды растворяются слабее изученных разновидностей настуранов.

Механизм природного окисления молибденита, а тем более нордизита (фемолита) изучен слабо. С. С. Смирнов [1951] считал возможным при окислении молибденита образование  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$  по реакции

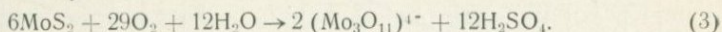


В то же время он допускал возможность возникновения молибденовой кислоты по реакции

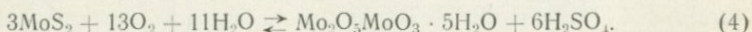


Приведенные данные по химии молибдена показывают, что  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$  может образоваться только в водах с  $\text{pH} < 2$ . В природе такие воды встречаются крайне редко, а на урано-молибденовых месторождениях вообще не отмечались (см. табл. 1), следовательно, при окислении урано-молибденовых руд реакция (1) редко имеет место. Преобладание  $\text{MoO}_4^{2-}$  характерно для растворов с

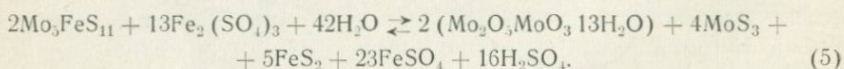
$pH > 6,1$ . В интервале  $pH < 6,1$  и  $> 2$  в водах по мере роста концентрации водорода образуются полиморфные соединения типа  $(Mo_3O_{11})^{4-}$ ,  $(HMo_6O_{21})^{5-}$ ,  $(H_3Mo_6O_{21})^{3-}$ . В случае преобладания первого из них (наиболее частое явление в природе) характер реакции будет следующий:



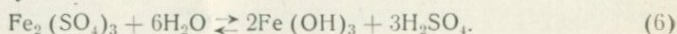
Кроме того, в зоне начального окисления молибденовых и молибдено-урановых руд часто отмечается образование синих налегов ильземаннита, свидетельствующего о формировании соединений молибдена возможно промежуточных валентностей (от IV до VI). Ильземаннит постоянно ассоциирует с сульфатами закисного железа, кальция и др. Следовательно, начальное окисление молибденовых руд сопровождается выделением серной кислоты. Очевидно, окисление молибденита и тем более нордизита, по которому всегда видно образование ильземаннита, начинается по реакции



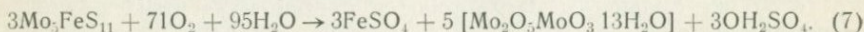
К. В. Скворцова и др. [Условия образования ..., 1969] процесс начального окисления фемолита характеризуют такой реакцией



В принципе такая реакция возможна, но она должна идти в очень кислой среде, так как подвижность Fe (III) в растворах очень ограничена. В нейтральной и слабокислой среде  $Fe_2(SO_4)_3$  быстро гидролизуеться:



Фемолит, как показали И. Г. Жильцова и Л. Н. Карпова [1972], окисляется и растворяется энергичнее пирита, поэтому, не отрицая в принципе реакции (5), в природе, вероятно, при окислении фемолита происходит реакция



Уравнения (2) — (7) показывают, что при условиях, наиболее близких к природным, окисление сульфидов молибдена сопровождается образованием значительного количества серной кислоты, как и при окислении пирита. Совместное присутствие в урано-молибденовых рудах настурана, сульфидов молибдена и пирита увеличивает окисление и растворение их. Растворение и окисление настурана при этом, особенно при низких значениях Eh, идет энергичнее, чем пирита и молибденита и даже фемолита. Поэтому на начальной стадии окисления урано-молибденовых руд подземные воды почти всегда обогащены больше ураном, нежели молибденом.

В водах большинства изученных автором месторождений содержание молибдена в зоне окисления обычно ниже содержания урана на целый порядок, и только на некоторых из них оно выше. Особенно большое обогащение подземных вод молибденом (до 0,2 г/л) отмечается на месторождениях, в которых развит фемолит

(иордизит) и содержание молибдена в рудах превышает содержание урана. На других месторождениях распространен молибденит, окисление и растворение которого происходит слабее иордизита. Однако различные модификации молибденита окисляются неодинаково. На ряде месторождений развит наиболее стойкий к окислению гексагональный молибденит, на других основным минералом является мелкочешуйчатый, плохо раскристаллизованный молибденит, близкий по растворимости к иордизиту. Подземные воды таких месторождений обогащены молибденом больше, чем ураном. Но и в этих случаях зона окисления иногда бывает лишена ураномолибденовых минералов, так как вследствие наличия большого количества карбонатов воды некоторых месторождений (см. табл. 1, примеры 3, 4, 18, 19) имеют почти нейтральный или слабощелочной характер. Уран при этом образует устойчивые уранил-карбонатные комплексы, в виде которых он мигрирует из окисляющихся руд, а молибден в нейтральных и щелочных растворах, формируя ион  $\text{MoO}_4^{2-}$ , образует такие минералы, как повеллит, вульфенит и др.

Следовательно, начальное окисление урано-молибденовых руд чаще характеризуется более интенсивным выносом урана по сравнению с молибденом или вследствие физико-химических условий зоны окисления уран не комплексуется с ионами молибдена и ураномолибдаты не формируются. Большинство молибдатов урана имеет молекулярное отношение  $\text{Mo} : \text{U} > 1$ . Легко растворяющийся в кислых водах и иногда формирующийся как новообразование иригинит содержит комплекс  $\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2^{2-}$ .

Следовательно, благоприятные условия для образования молибдатов урана создаются в тот период, когда в растворах преобладает молибден над ураном при высоком содержании и урана, и молибдена, умеренном содержании карбонатных ионов и  $\text{pH} < 7$ . Такие условия создаются крайне редко. Только на месторождениях или их участках, где окисляющиеся руды обладают высоким содержанием молибдена в форме легко окисляющегося и растворяющегося иордизита (фемолита), происходит значительное обогащение подземных вод и молибденом, и ураном при преобладании молибдена над ураном. Образование большинства молибдатов урана начальной стадии гипергенеза происходит, очевидно, в сульфатных кислых условиях, так как окисление фемолита (иордизита) сопровождается значительным выделением серной кислоты. Все ураномолибдаты этой стадии (молуранит, моурит, седовит, умохонт) содержат  $\text{U}^{4+}$ , который подвижен только в кислых условиях. Возможно, конечно, что все эти ураномолибдаты образуются в процессе миграции уранила из зоны окисления и восстановления его в зоне цементации. Но, во-первых, такая миграция была также в кислых средах и, во-вторых, она происходила в очень коротком интервале. Все молибдаты, содержащие четырехвалентный уран, наблюдаются или в ассоциации с полностью окисленными минералами, или непосредственно на границе с зоной развития типичных минералов зоны окисления.

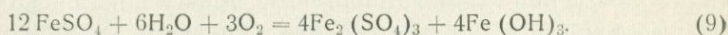
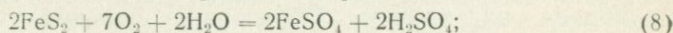
Анализ вод, просачивающихся через руды с молибденитом, моуритом, седовитом и умохоитом, показывает, что они являются сульфатными с рН 3—4. По мере того как начинает окисляться двухвалентное железо, ураномолибдаты начинают замещаться молибдатами, арсенатами, ванадатами и фосфатами уранила. Часто отмечаются случаи постепенного перехода от черного, наиболее обогащенного  $U^{4+}$  умохоита, через темно-зеленую и желто-зеленую каемку к желтому минералу, практически не содержащему четырехвалентный уран.

Характерны замещение желтого умохоита иригинитом, а также ассоциации иригинита с ярозитом, гипсом и такими арсенатами уранила, как трегерит, водородный ураноспинит, цейнерит. Наличие водородных слюдок, трегерита, ярозита и гипса показывает, что формирование иригинита также идет в сульфатно-кислой среде при высоком содержании урана.

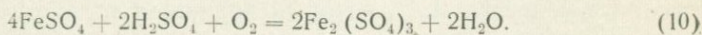
Дальнейшее окисление руд приводит к появлению кальциевых и натриевых молибдатов уранила (см. гл. 2) и к разделению минералов урана и молибдена, так как повышение рН подземных вод, происходящее по мере окисления сульфидов, вызывает формирование в растворах ионов  $MoO_4^{2-}$  и комплексов уранила, осаждение которых осуществляется в виде индивидуальных молибденовых и урановых минералов. При этом значительная часть урана мигрирует из окисляющихся руд.

#### ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДРУГИХ УРАНО-СУЛЬФИДНЫХ РУД

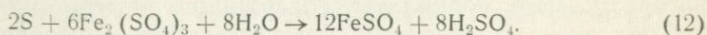
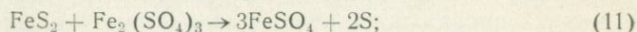
При окислении урано-сульфидных руд особую роль играют дисульфиды железа — пирит, марказит, мельниковит. Значение дисульфидов железа в гипергенном изменении урановых руд очень большое. Окисление пирита используется даже для извлечения урана естественным выщелачиванием из бедных руд. Механизм естественного окисления пирита и марказита можно записать следующим образом. В начальной стадии процесса, а также на мало-сульфидных месторождениях происходят реакции:



Когда подземные воды становятся кислыми, наблюдается реакция

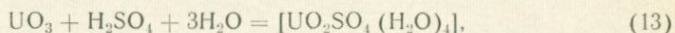


Образовавшийся в процессе реакций (9) и (10)  $Fe_2(SO_4)_3$  частично реагирует с пиритом согласно реакциям:

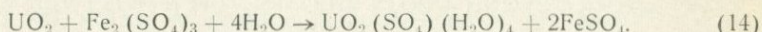


Сульфат закиси железа вновь окисляется до сульфата окиси согласно реакции (10).

UO<sub>3</sub>, находящийся в первичных минералах урана, легко растворяется в разбавленной серной кислоте:



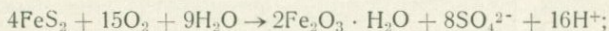
UO<sub>2</sub> — второй компонент первичных минералов урана — слабо растворим в серной кислоте, но при действии на него Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, возникшим в результате реакций (9) и (10), образует сульфат уранила согласно реакции



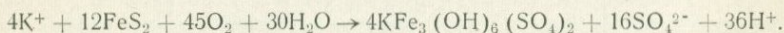
Реакция (14) идет быстро в растворе, содержащем невысокие количества железа, если только отношение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> находится на достаточно высоком уровне, чтобы поддерживать окислительно-восстановительный потенциал выше или около окислительно-восстановительного потенциала системы U<sup>4+</sup>/U<sup>6+</sup>. Начальная стадия изменения урано-сульфидных руд благоприятна для окисления UO<sub>2</sub> окисным железом, так как с увеличением концентрации серной кислоты, образующейся в результате реакций (8) и (12), скорость перехода сульфата закиси железа в сульфат окиси замедляется. Значительное влияние на скорость окисления Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> имеют, очевидно, железooksисляющие бактерии. Известно, что тионовые бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* принимают активное участие в процессах окисления горных пород, сульфидных руд и Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> в кислой среде с оптимальным рН 3,5 [Кузнецов С. И. и др., 1969; Ляликова Н. Н., 1971 г.; и др.].

На месторождениях этого типа часто встречаются минералы меди и марганца. Изменение халькопирита аналогично окислению пирита, но при этом помимо серной кислоты и железа в растворе появляются ионы меди. Медь является хорошим катализатором при переходе Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup> в водных серноокислых растворах [Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д., 1955 г.]. Влияние MnO<sub>2</sub> на окисление UO<sub>2</sub> рассмотрено в предыдущем разделе.

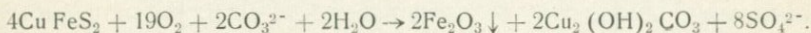
Все это приводит к тому, что в урано-сульфидных месторождениях уран быстро растворяется. Образование лимонита из пирита, минуя промежуточные фазы, можно представить в следующем виде:



ярозита

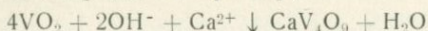


Изменение халькопирита до лимонита и малахита также требует большого количества кислорода.

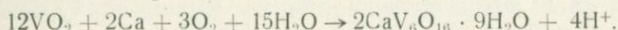


Окисление монтрозента до парамонтрозента поглощает 1/2 моля кислорода на один моль парамонтрозента:  $4VOOH + O_2 \rightarrow 4VO_2 +$

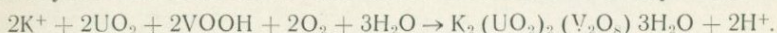
+2H<sub>2</sub>O. Дальнейшее изменение параментрозента может происходить без участия кислорода. Например,



или с небольшим потреблением O<sub>2</sub> для образования хьюэтита:



Реакция окисления UO<sub>2</sub> и монтрозента до карнотита, минуя промежуточные стадии, может быть записана в следующем виде:



Используя такие реакции, можно рассчитать количество молей кислорода, необходимое на окисление моля минерала (табл. 5).

Следовательно, окисление сульфидов требует большего количества кислорода, чем окисление настурана, коффинита, уранинита, титанатов урана и ванадиевых минералов. Поэтому при гипергенезе урано-сульфидных месторождений зона окисления будет иметь интенсивную проработку, так как образуются агрессивные кислые сульфатные воды, но глубина ее при прочих равных условиях будет меньше по сравнению с глубиной зоны окисления собственно урановых или урано-фосфорных руд. Это подтверждается и природными наблюдениями (см. гл. 4).

Если на месторождении достаточно высокое количество пирита в рудах, при низком содержании в них нейтрализаторов (обычно карбонатов) уран легко выщелачивается из зоны окисления. При хорошей водопроницаемости руд уран выщелачивается до фона.

В СССР такие зоны окисления описывались неоднократно [Мелков В. Г., Пухальский Л. Г., 1957; Минералогические типы зон, 1959; Черников А. А., 1962; Белова Л. Н., 1975]. За рубежом выщелаченные выходы рудных тел отмечаются на месторождениях Блайнд-Ривер [Константинов М. М., Куликова Е. Я., 1960; Хейнрих Э., 1962] Серра де Жакобина и др. Мощность и глубина зоны выщелачивания зависят от многих факторов, характеристика которых дается в гл. 2 и 4.

Таблица 5 Максимум кислорода, требуемого для окисления некоторых минералов урановых руд

Минерал	Окисленные продукты	Моли O <sub>2</sub> на моль минерала
Пирит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O и SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,75
Халькопирит	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O и SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,25
Монтрозент	VO <sub>2</sub>	0,5
UO <sub>2</sub>	Минералы уранила	0,5
Ванадиевый хлорит	Окисленный ванадиевый хлорит	0,14
Параментрозент	CaV <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	приблизительно 0
Апатит	CaAl <sub>3</sub> H[(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH)] <sub>6</sub> и др.	0
Ванадиевая слюда	Не окисляется	0

Зона окисления урано-сульфидных руд, обогащенных дисульфидами, значительно обедняется ураном даже на месторождениях, залегающих в слабопроницаемых породах и содержащих значительное количество осадителей. Образующиеся в кислых условиях водородные фосфаты уранила, минералы типа трегерита, так же как сульфаты, иногда силикаты уранила, очевидно, устойчивы только при циркуляции подземных вод с высокими концентрациями  $UO_2^{2+}$  и его осадителей; со временем они практически полностью выщелачиваются. Так, на месторождениях с урансодержащими костными остатками, которые залегают в глинах, поверхностные выходы почти лишены урана (см. гипергенные изменения урано-фосфорных руд).

Выщелачивание урана из зоны окисления приводит к накоплению его в зоне цементации вследствие смены окислительной обстановки восстановительной. Осаждение урана в восстановительной среде возможно за счет сорбции и окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию слаборастворимых соединений.

Выяснению условий перехода шестивалентного урана из растворов в осадок посвящена обширная литература [Щербина В. В., 1949 г.; Попова Т. П., 1962; Основные черты ..., 1963; Васильева Э. Г., 1972; Королев А. В., 1972 г.; Наумов Г. Б., 1975; Лисцин А. К., 1975; Образование месторождений урана, 1976; Минералогия ..., 1979; и др.]. В этих работах рассмотрены факторы, контролирующие окислительно-восстановительный процесс, pH, температуру, химический состав растворов, концентрации и формы нахождения урана в растворе. Вопрос об осаждении урана из природных вод часто сводится к расчету физико-химических условий, необходимых для восстановления шестивалентного урана до  $UO_2$  и  $U(OH)_4$ . Однако таких соединений в природе не отмечается. Все природные окислы и силикаты четырехвалентного урана содержат шестивалентный уран (см. гл. 1), поэтому все расчеты на  $U(OH)_4$  и  $UO_2$  довольно условны. Имеются и другие недостатки термодинамических расчетов, отмеченные в гл. 2.

Выяснялись также свойства и особенности различных потенциал-задающих компонентов — таких как углеродистое вещество, закисное железо,  $H_2S$ ,  $H_2$  в стерильных условиях и в присутствии микроорганизмов. Установлено, например, что при химическом осаждении восстановленных соединений урана при нормальных температурах из чистых водных растворов остаточные концентрации его в восстановительных по урану водах превышают  $2 \cdot 10^{-5}$  г/л. Отмечается также несоответствие между теоретической растворимостью урана и определяемой равновесной его концентрацией [Расулова С. Д., Коченов А. В., 1975 г.].

Возможно, в природных условиях восстановление урана в растворе идет только до пятивалентного состояния, т. е. до образования  $UO_2^+$ . Последующая сорбция его водовмещающими породами и диспропорционирование приводят к образованию урановых минералов с переменными количествами  $UO_2$  и  $UO_3$  в зависимо-

сти от физико-химических условий среды осаждения. Наиболее полное извлечение урана из раствора происходит в присутствии сорбентов, важную роль при этом могут играть микроорганизмы, а также газообразные восстановители ( $H_2S$ ,  $H_2$ ). Эксперименты Э. Г. Васильевой [1972] показали, что при внедрении в сероцветную породу сероводорода и водорода при встрече с кислородной водой происходит осаждение урана и селена и выщелачивание из породы молибдена.

В реальных природных условиях восстановителями урана в зоне цементации являются довольно разнообразные минералы. В урано-сульфидных месторождениях это в первую очередь сульфиды, поэтому часто наблюдается выделение регенерированных урановых минералов вокруг сульфидов. Кроме того, взаимодействие кислых растворов, в первую очередь с карбонатами, приводит к их быстрой нейтрализации, поэтому ниже зоны окисления они становятся нейтральными или слабо щелочными, что изменяет соотношение потенциалов отдельных ионов подземных вод [Щербина В. В., 1949 г., 1972; Мелков В. Г., Пухальский Л. Г., 1957].

В щелочной бескислородной среде восстановителем шестивалентного урана в этих случаях является двухвалентное железо, поступающее вместе с ураном из зоны окисления. В результате этих реакций происходит, во-первых, окисление железа до трехвалентного и осаждение его в виде гидроокисла, а, во-вторых, восстановление урана и осаждение его в виде настурана, коффинита и нингионта. Поэтому в зоне цементации часто наблюдается ассоциация урановых черней, коффинита и настурана с лимонитом (см. гл. 4).

Таким образом, при сколько-нибудь заметном выщелачивании урана из зоны окисления осаждение его в бескислородной обстановке может происходить и в результате окислительно-восстановительных реакций между  $Fe^{2+}$  и  $UO_2^{2+}$ . Поэтому хорошо выраженные зоны цементации в реальных природных условиях проявлены практически вне зависимости от состава первичных руд. На интенсивность проявления зоны цементации главным образом влияют интенсивность выщелачивания урана из зоны окисления, длительность проявления гипергенных процессов, водопроницаемость рудных тел и другие факторы.

Когда зона окисления развивается по урано-сульфидным рудам, содержащим нейтрализаторы кислых вод, либо по рудам с умеренным количеством дисульфидов, формируются разнообразные фосфаты, силикаты и арсенаты уранила (условия образования их рассмотрены в гл. 1). На некоторых месторождениях только окисленные руды представляют промышленный интерес. В распределении минералов иногда наблюдается вертикальная зональность. Изредка фосфаты и реже арсенаты уранила выделяются за пределами окисляющихся рудных тел, в боковых породах, где нейтрализуются кислые сульфатные воды. Такое выделение минералов уранила связано с тем, что для образования их необходимы ионы  $PO_4^{3-}$  и  $AsO_4^{3-}$ , содержание которых в общей сумме ионов этих элементов, определенных в воде, увеличивается при повышении pH растворов.

Окисление урано-сульфидных руд, богатых пиритом, обычно не приводит к образованию значительных концентраций силикатов уранила. Тем не менее они образуются на многих месторождениях. При этом на некоторых из них силикаты уранила формируются на ранней стадии развития зоны гипергенеза, до окисления основной массы сульфидов. Например, автор наблюдал выделение торбернита на казолите. Образование уранофана ранее торбернита, а также тесная ассоциация уранофана,  $\beta$ -уранотила и казолита с отенитом, парсонситом и торбернитом описаны для французских парсонситовых месторождений Лашо [Chervet J., 1960].

Но чаще в аридных областях силикаты уранила образуются на конечных стадиях развития зоны окисления в верхних частях месторождений в период увеличения рН подземных вод, когда основная масса пирита окислена.

При умеренном количестве дисульфидов в рудах всегда возникают разнообразные фосфаты, арсенаты, силикаты и гидроокислы уранила, независимо от наличия нейтрализаторов. Окисление таких руд во многих случаях не ведет к заметному выщелачиванию урана, поэтому формируется зона окисления с промышленными и даже более богатыми по сравнению с первичными рудами. Они являются переходными между собственно урановыми и урано-сульфидными типами (см. гл. 4, примеры I и II).

Окисление урано-сульфидных руд (с существенным преобладанием галенита над другими сульфидами или практически с одним галенитом) приводит в одних случаях только к формированию силикатов уранила (казолит, менее уранофан и  $\beta$ -уранотил) или силикатов и фосфатов уранила с преобладанием свинцовых фосфатов (парсонсит, дюмонтит, девиндит). Только силикаты уранила характерны для зоны окисления ряда месторождений Советского Союза, в рудах которых из сульфидов встречался в основном галенит. Окисление галенита не ведет к образованию свободной серной кислоты, необходимой для выщелачивания фосфора из вмещающих пород, поэтому в зоне окисления таких месторождений циркулируют слабощелочные воды, бедные фосфором, но содержащие кремний, особенно в высокогорных районах, а также районах развития многолетней мерзлоты (см. гл. 2).

Окисление сульфидных руд, обогащенных дисульфидами, приводит к формированию кислых вод, выщелачивающих фосфор из вмещающих пород. Вследствие этого в зоне окисления образуются одни фосфаты или фосфаты и арсенаты уранила в резко преобладающих количествах над силикатами (см. гл. 4, примеры I, VII), в других (см. гл. 4, примеры VIII, XI и др.) наряду с фосфатами и арсенатами широко распространены силикаты уранила, что зависит, очевидно, от количества дисульфидов в рудах, а также от климатических и физико-географических условий района.

На урано-сульфидных месторождениях местами в заметных количествах (до 3%) встречается селен, иногда золото и серебро. Сера более интенсивно выщелачивается из зоны окисления по сравнению с селеном, который задерживается в ней в виде само-

родного селена и сорбируется лимонитом, реже образуются халькоменит и селениты уранила. В зоне окисления, особенно в нижних ее горизонтах, накапливаются золото и серебро.

В зоне окисления урано-сульфидных месторождений помимо урановых широко распространены минералы других элементов. Окислы и гидроокислы железа и марганца, обычные и для других типов месторождений, в зоне окисления урано-сульфидных руд обогащены характерным набором элементов, присутствующих в первичных рудах (U, Mo, Pb, As и др., см. гл. 4 и 5). Часто развиты в зоне окисления урано-сульфидных месторождений минералы меди: малахит, хризоколла, реже азурит, антлерит, брошантит, иногда куприт, самородная медь и др. Минералы свинца обычно представлены англезитом, церусситом, вульфенитом, молибдена — помимо уже упомянутого вульфенита — повеллитом, ферримолибденитом, бетпакадалитом, ильземаннитом.

Обычны глинистые минералы — каолинит, галлуазит, монтмориллонит, минералы кремния — опал (гиалит), а также гипс (см. гл. 4 и 2). Все наиболее часто сопутствующие урану элементы (Pb, Mo, Se, As, P, V, Cu) менее энергично мигрируют при окислении урано-сульфидных руд и часто содержатся в зоне окисления в повышенных количествах даже тогда, когда уран выщелачивается из зоны окисления до фоновых концентраций.

#### ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНО-ФОСФОРНЫХ РУД

Фосфориты часто слабо изменяются при выветривании, так как апатит — их главный породообразующий минерал — достаточно устойчив в зоне гипергенеза. Сравнение неразрушенной и выветрелой породы показывает, что апатит хорошо сохраняется, когда углеродистое вещество, сульфиды и настуран, с которыми обычно связан ураносодержащий апатит, полностью окислены или выщелочены. Тем не менее практически все выходы ураносодержащих фосфоритов в СССР и за рубежом интенсивно изменены со значительным перераспределением урана в пределах зоны гипергенеза. Особенно большие преобразования отмечаются в месторождениях, на которых сохранились площадные и линейные глинистые коры выветривания, или в месторождениях, руды которых содержат повышенное количество дисульфидов. Ввиду большей устойчивости апатита по сравнению с большинством других породообразующих минералов, а также ограниченной подвижности фосфора выветрелые фосфориты обычно больше обогащены фосфором, чем неизменные породы.

Интересны два типа урано-фосфорных месторождений: карбонатные ордовикские фосфориты и олигоценые глины с костными обломками рыб. Ураносодержащие костные обломки рыб иногда в повышенных количествах отмечаются в эпигенетических месторождениях, связанных с меловыми песками. За рубежом известны многочисленные месторождения ураносодержащих фосфоритов в США, Мексике, Марокко и др. Поскольку зона гипергенеза

детально изучалась автором в карбонатных ордовикских фосфоритах и олигоценовых глинах, ниже остановимся на рассмотрении гипергенного изменения этих руд, привлекая лишь сравнительный материал по другим типам. Описание урансодержащих апатитов и разбор форм нахождения урана в них даны в гл. I.

## ГИПЕРГЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РУД, ЗАЛЕГАЮЩИХ В ИЗВЕСТНЯКАХ

Этот тип урансодержащих фосфоритов в настоящее время является уникальным ввиду высокого содержания урана в апатите, что связано с интенсивным гипергенным изменением их. Разведанные месторождения расположены на слабовсхолмленной равнине. Фосфориты в основном связаны с известняками, реже с известковистыми аргиллитами верхнего карадока. В составе урано-фосфорных руд установлены фторапатит, франколит, кальцит, доломит, циртолит, аршиновит, урановые черни, настуран, флюорит, пирит, углеродистое вещество, хлорит, торогуммит и др. Главные минералы руд — урансодержащий фторапатит (10—90%), карбонаты (от нескольких до 50%), альбит (от единиц до 20%), глинистые минералы (от единиц до 30%). Урановая чернь и настуран отмечаются часто в апатите. Содержание пирита в рудах значительно варьирует, хотя в общем остается невысоким.

Современные подземные воды зоны активного водообмена по характеру минерализации хлоридные, реже гидрокарбонатно-хлоридные и гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные, нейтральные и слабощелочные (см. табл. I, примеры 20—22). Общая минерализация подземных вод изменяется от 0,30 до 12 г/л. Наиболее пресные воды развиты на месторождении, находящемся на водоразделе. Большая минерализация (6—12 г/л) отмечается для подземных вод месторождения, приуроченного к более пониженной части депрессии. Граница распространения свободно растворенного кислорода проходит на глубине 50—75 м от поверхности. Естественный уровень грунтовых вод располагается на глубинах 5—10 м от поверхности. Окислительно-восстановительный потенциал подземных вод района изменяется от +350 до +135 мВ.

Подземные воды описываемых месторождений бедны фосфором, молибденом, мышьяком, кремнекислотой. Содержание урана в водах, омывающих рудные тела, изменяется от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  г/л. Преобладающими формами нахождения урана являются уранилкарбонатные комплексы (80—90%) и ионы гидроксилуранила (10—20%). Содержание уранил-иона измеряется в основном сотыми, реже десятими долями процента. Ввиду низкого содержания в водах других основных комплексообразователей уранила (молибдена, фосфора, мышьяка, кремния) эти расчеты, по-видимому, близки к истине.

Над рудными телами этого типа месторождений во многих местах сохранилась мезозойская площадная кора выветривания. Представлена она главным образом нижними горизонтами — ще-

бенистой и глинисто-щебенистой частями. Однако и верхние ее горизонты, сложенные пестроцветными глинами монтмориллонит-гидрослюдисто-каолинового состава, сохранились на всех месторождениях, мощность их варьирует от 0,5 до 15 м. Кроме того, на месторождениях вскрыты линейные глинистые коры выветривания, развитые вдоль тектонически ослабленных зон и наиболее пористых известняков до глубины 30—40 м, местами 250 м. Наиболее отчетливо кора выветривания проявлена на выходах терригенных образований (в аргиллитах и алевролитах), а также в порфирах и их туфах. Значительно меньшему выветриванию подвержены известняки; на выходах они часто лишь осветлены и лимонитизированы. Фосфориты, приуроченные к известнякам, в зоне гипергенеза изменяются значительно интенсивнее рудовмещающих пород. Причина более интенсивного выветривания фосфоритов объясняется их большей пористостью по сравнению с вмещающими известняками.

Гипергенное изменение урано-фосфорных руд этого типа начинается с растворения карбонатов и урановых минералов. Поэтому фосфориты начальной стадии изменения характеризуются появлением мелких пор и трещин на месте выщелоченных минералов. Одновременно они светлеют. В дальнейшем, очевидно с поступлением вод, содержащих свободный растворенный кислород, начинают окисляться сульфиды, вследствие этого фосфориты приобретают бурую и красно-бурую окраску за счет гидроокислов железа.

Ввиду малого количества пирита и других дисульфидов, окисление происходит в большинстве случаев в нейтральной и слабощелочной обстановке, в которой растворимость фосфатов кальция очень слабая. Поэтому современные подземные воды, циркулирующие в зоне гипергенеза урано-фосфорных месторождений, содержат низкие ( $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-5}$  г/л, только очень локально они повышаются до  $8 \cdot 10^{-4}$  г/л) концентрации фосфора и других осадителей урана (Mo, As, Si, см. табл. 1). Вряд ли содержание их в водах было выше в какой-либо другой период мезо-кайнозоя, так как сейчас климат в районе сухой. Более жаркий и сухой климат резко не отражался на характере минерализации таких вод. В более влажные и холодные периоды минерализация их была ниже, и, следовательно, концентрация P, As, Mo, Si также была меньше. Низкие содержания фосфора и других осадителей, нейтральная или слабощелочная реакция и обогащенность вод карбонатным ионом способствовали образованию уранилкарбонатных ионов, в виде которых уран главным образом выносился из зоны окисления, частично сорбируясь апатитом, лимонитом и др. Минералы уранила образуются на этой стадии крайне редко. Заметные концентрации отенита отмечены только на месторождениях, где в первичных рудах местами установлено повышенное количество пирита, поэтому локально возникали кислые условия, разрушающие карбонатные комплексы и способствовавшие обогащению подземных вод фосфором.

В дальнейшем фосфорит подвергается дезинтеграции — наблюдается стадия образования щебенистой коры выветривания. Вначале образуются крупные остроугольные обломки пород, сцементированные глинисто-карбонатно-фосфатным веществом. По мере увеличения выветренности руд размер обломков уменьшается, а количество глинисто-фосфатного материала увеличивается. Под микроскопом последний характеризуется чередованием зерен апатита, глинистых минералов и кварца. Углеродистое вещество, сульфиды, настуран и урановая чернь в эту стадию практически полностью окислены. При окислении фосфоритов, обогащенных углеродистым веществом и сульфидами, образуются желваки и жеоды бурого железняка, иногда содержащие отенит. Однако общее количество минералов уранила на стадии образования щебенистой коры выветривания остается незначительным. Основная доля урана всех месторождений в рудах этой стадии гипергенеза заключена в апатите. Некоторые количества урана фиксируются гидроокислами железа и глинистыми минералами.

Последующее выветривание фосфоритов приводит практически к полному разрушению апатита и формированию вторичных фосфатов в виде желваков и конкреций, размером от нескольких миллиметров до 20 см. В центре конкреций иногда обнаруживаются пустотки, стенки которых покрываются хорошо раскристаллизованным фосфатом типа крадаллита. На месторождениях СССР помимо крадаллита и новообразованного апатита в этой зоне обнаружен только коллофан. В алюмофосфатной зоне, образованной в результате латеритного выветривания фосфоритов формации Боун Велли (США), кроме того широко распространен вавеллит и реже миллисит.

Наряду с фосфатными минералами на данной стадии изменения руд этого типа встречаются пустоты, выполненные лейстами альбита, кварцем и халцедоном. Особенно сильное окремнение иногда развивается около поверхности, до глубины 1,5 м. Однако такие руды отмечаются редко. В большинстве случаев новообразованные фосфатные конкреции и прожилки наряду с остаточными кавернозными обломками рассеяны в глинистой массе, часто пропитанной окислами марганца и гидроокислами железа.

О содержании урана в различных фосфатных минералах этой зоны имеются разноречивые сведения. На некоторых месторождениях СССР устанавливается обеднение ураном новообразованных фосфатов. В алюмофосфатной зоне формации Боун Велли в США, наоборот, новообразованный апатит обычно содержит десятые доли процента урана, тогда как апатит из первичных руд только 0,02% урана. Концентраты крадаллита и миллисита обычно имеют 0,03—0,04% урана, а чистый вавеллит — только 0,002—0,004% урана [Альшулер З. С. и др., 1958 г.]. Вавеллит из зоны выщелачивания континентальных фосфатных галечников Флориды практически лишен урана [Кэткарт Ж. Б., 1958].

Американские авторы считают, что содержание урана в фосфатах зависит от состава минерала. По их мнению, уран изоморфно

замещает кальций в минерале, поэтому в апатите, наиболее богатом кальцием из фосфатных минералов, он практически всегда обнаруживается в повышенных количествах, тогда как минералы, лишенные кальция (вавеллит), имеют мало урана. Однако это представление не подтверждается наблюдаемыми фактами. Так, Ю. М. Голубкова [1930 г.] описала алюмофосфат (бирюза) с высоким содержанием урана (0,33%). Обогащен ураном вавеллит Нигерии [Davidson C. F., Atkin D., 1953 г.].

Очевидно, концентрация урана в том или ином фосфате зависит не столько от его состава, сколько от физико-химических условий, в которых он находится. На месторождениях, залегающих в песках (примеры 23, 24, 25, см. табл. 1), установлено, что фосфоритовые конкреции и обломки костей рыб, находящиеся ниже зоны черных и серых руд, как и в сильно окисленных песках, содержат 0,00л% урана; в пределах рудных тел они обогащаются до сотых — десятых долей процента. Особенно высокие концентрации его отмечаются в зоне осветления и пятнистой лимонитизации, где настуран, коффинит и урановая чернь окислены, но уран еще сохраняется в сорбированном состоянии в глинах, апатите, лимоните, реже в виде минералов уранила. Таким образом, один и тот же минерал в различных физико-химических условиях — в зоне восстановления, начального окисления и зоне выщелачивания — содержит различные количества урана.

На урано-фосфорных месторождениях США широко распространено замещение монтмориллонита каолинитом. Одновременно с этим или сразу же вслед за таким замещением образуются крадаллит и вавеллит [Альтшулер З. С. и др., 1958 г.]. Как хорошо известно [Вернадский В. И., 1954—1960; Дегенс Э. Т., 1967 г.; и др.] каолинизация пород происходит в кислых условиях. Вероятно, каолинизация монтмориллонита осуществляется под воздействием кислых вод, обогащенных углекислотой или гуминовой кислотой (В. И. Вернадский, З. С. Альтшулер и др.), т. е. благоприятных для миграции урана. Следовательно, именно этим, а не составом минералов, объясняется обедненность ураном вавеллита, крадаллита и миллисита в американских месторождениях.

На урано-фосфорных месторождениях СССР зона гипергенеза развивалась в течение длительного геологического периода, физико-химические условия в течение которого изменялись неоднократно. В связи с этим наряду с бедными здесь формировались богатые ураном новообразованные фосфаты. В результате гипергенного изменения урано-фосфорные руды обедняются карбонатами, углеродистым веществом, серой и обогащаются фосфором, алюминием, кремнием и другими слабоподвижными в гипергенных условиях элементами.

Поведение урана при этом сложнее. На всех месторождениях в процессе окисления руд происходит миграция урана в ниже расположенную восстановительную для урана зону. Однако интенсивность и глубина выщелачивания урана из зоны окисления на разных месторождениях проявлена неодинаково. На основании дан-

ных анализа групповых проб, отобранных в горных выработках на разных глубинах, автором составлены для трех типов месторождений таблицы содержаний ведущих элементов руд по разным горизонтам.

В первом типе месторождений (табл. 6), для которых характерны относительно равномерная проницаемость руд и неглубокая зона окисления, довольно отчетливо выделяются четыре основные зоны:

1) зона неизменных руд (глубинная), в которой каких-либо гипергенных изменений в настоящее время заметить не удалось;

2) зона обогащения ураном (зона цементации), в которой широко распространены урановые черни. Среднее содержание урана в ней в полтора раза выше по сравнению с неизменными рудами. Отмечается также некоторое увеличение концентрации тория, фосфора, карбонатов, алюминия и уменьшение железа, циркония, магния;

3) зона окисления и

4) глинистая или щебенистая коры выветривания характеризуются заметным и последовательным обеднением ураном, магнием, углекислотой и обогащением торием, алюминием, кальцием, цирконием и фосфором (см. табл. 6). Отчетливо изменяется значение коэффициента отношения  $U/P_2O_5$ .

Месторождения второго типа характеризуются глубоко развитой трещинной зоной окисления и линейной корой выветривания. Обычно трещинная зона окисления, как и линейная кора выветривания, развиты неравномерно. На одних горизонтах здесь могут встречаться руды зоны выщелачивания, обогащения и первичные, поэтому особенно сложно интерпретировать данные анализов проб, отобранных по отдельным горизонтам или в определенных интервалах глубин. Тем не менее выявляются некоторые общие законо-

Таблица 6 Химический состав руд (групповые пробы) урано-фосфорных месторождений первого типа

Компоненты	Среднее содержание, %			
	I	II	III	IV
U*	1,65	2,49	1,28	1,04
Th*	3,375	4,75	6,50	13,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,44	18,63	20,76	21,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,73	4,64	27,53	5,18
CaO	22,84	22,84	26,52	29,37
MgO	2,10	1,18	1,08	0,45
CO <sub>2</sub>	18,61	24,78	6,70	1,50
ZrO <sub>2</sub>	0,056	0,023	0,063	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,5	5,9	6,10	14,80

\* Содержания даны в усл. ед. I — неизменные руды; II — зона цементации; III — зона окисления; IV — пестроцветная кора выветривания.

мерности (табл. 7). Так, по сравнению с неокисленными рудами отмечается устойчивое уменьшение концентрации урана и углекислоты и увеличение содержания алюминия, кремния и железа во всех выделенных горизонтах зоны гипергенеза. На выходах рудных тел уран практически полностью выщелочен. Поведение тория, фосфора и циркония в процессе гипергенеза руд более сложное. Можно выделить интервалы, в которых наблюдается некоторое увеличение их содержания или устойчивое понижение, свидетельствующие о некоторой подвижности этих элементов в зоне гипергенеза. Однако отчетливой закономерности в перераспределении этих элементов, как это наблюдалось на месторождениях первого типа, здесь не проявлено, хотя в трещинной зоне окисления они все накапливаются.

В линейной коре выветривания продолжают накапливаться фосфор и цирконий, а содержание тория уменьшается. В площадной глинистой коре выветривания концентрация всех трех элементов уменьшается, при этом наиболее энергично — тория и слабее — циркония.

И, наконец, в третьем типе месторождений, когда первичные руды наиболее обогащены дисульфидами и характеризуются глубокой зоной окисления, отчетливо наблюдается уменьшение углекислоты и увеличение фосфора, кремния, железа в измененных рудах по сравнению с неизменными (табл. 8). Поведение урана

Таблица 7 Химический состав руд (групповые пробы) урано-фосфорных месторождений второго типа

Компоненты	Неокисленные руды		Трещинная зона окисления		Линейная кора выветривания		Глинисто-щебенистая кора выветривания		Лимонитиз. глинист. кора выветривания		Глины площадной коры выветривания	
	Среднее содержание, %	Число проб	Среднее содержание, %	Число проб	Среднее содержание, %	Число проб	Среднее содержание, %	Число проб	Среднее содержание, %	Число проб	Среднее содержание, %	Число проб
U*	103,0	28	74,0	15	55,0	168	75,0	155	25,0	26	13,0	70
Th*	37,0	28	38,0	15	30,0	85	25,0	152	2,6	2	1,0	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,79	12	2,90	10	2,99	3	—	—	11,82	2	15,79	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	13	1,83	10	1,92	3	—	—	—	2	4,79	2
CaO	51,65	13	58,73	10	65,77	3	—	—	3,36	2	5,84	2
MgO	0,72	13	0,58	10	0,47	3	—	—	1,41	2	1,98	2
CO <sub>2</sub>	20,05	13	19,21	10	17,90	3	—	—	0,15	12	4,10	2
ZrO <sub>2</sub>	0,015	2	0,024	8	0,04	10	—	—	<0,02	2	0,02	2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,48	27	19,14	8	22,4	3	31,30	155	17,0	26	10,5	70
Na <sub>2</sub> O (K <sub>2</sub> O)	0,06	9	0,02	1	0,01	2	—	—	—	—	0,05	2
F	2,2	9	2,40	2	—	—	—	—	0,21	2	0,065	2
SiO <sub>2</sub>	2,85	11	3,58	2	—	—	—	—	47,4	2	53,95	2

\* Содержания даны в усл. ед.

Таблица 8 Химический состав руд (групповые пробы)  
урано-фосфорных месторождений третьего типа

Компо- ненты	Неокисленные руды		Трещинные зоны окисления		Линейная кора выветривания		Щебеннистая кора вывет- ривания		Глины коры выветривания	
	Сред- нее со- дер- жание, %	Число проб	Сред- нее со- дер- жание, %	Число проб	Сред- нее со- дер- жание, %	Число проб	Сред- нее со- дер- жание, %	Число проб	Сред- нее со- дер- жание, %	Число проб
U*	2,966	37	2,566	29	3,266	55	3,433	44	3,30	22
Th*	1,9	37	1,4	29	1,3	55	1,00	21	1,8	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,41	20	18,70	19	21,63	31	27,49	23	29,23	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,21	20	2,12	19	2,72	31	3,65	15	5,1	8
CO <sub>2</sub>	21,03	9	18,02	6	7,45	22	3,8	15	1,06	8
ZrO <sub>2</sub>	0,059	26	0,052	19	0,69	35	0,86	18	0,83	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,76	10	21,09	7	23,74	34	27,01	39	25,77	20
SiO <sub>2</sub>	12,77	20	14,50	19	14,99	31	15,86	23	21,9	9

\* Содержания даны в усл. ед.

и циркония более сложное. В интервале развития трещинной зоны окисления прослеживается некоторое уменьшение, а затем, при приближении к поверхности, последовательное увеличение их содержания, которое достигает максимума на нижних горизонтах щебеннистой коры выветривания. Около поверхности концентрация циркония и урана уменьшается, хотя и остается выше их содержания в трещинной зоне окисления.

Таким образом, наряду с общими закономерностями (уменьшение карбонатности по мере прогресса интенсивности гипергенного преобразования руд, увеличение количества алюминия, кремния и др.), отмечаются и некоторые вариации в этом процессе гипергенеза руд, которые вызваны главным образом различной проницаемостью и составом первичных руд. Отсутствие четко выраженной вторичной зоны обогащения по урану на месторождениях второго типа объясняется тем, что на этих месторождениях зона окисления имеет резко выраженный трещинный характер. Как известно, трещинные зоны окисления характеризуются крайне неравномерным развитием. На одних горизонтах здесь могут встречаться и окисленные, и выщелоченные, и обогащенные руды. При дифференцированном рассмотрении процессов гипергенеза по отдельным тектоническим зонам на этих месторождениях также выделяются горизонты обогащения ураном, расположенные ниже зоны окисления.

На месторождениях первого типа, где зона окисления достаточно равномерно развита, обогащение ураном интервала, расположенного непосредственно ниже зоны окисления, отчетливо проявлено. Зона обогащения совпадает с интервалом развития урановых

черной. На некоторое увеличение содержания урана в коре выветривания месторождений третьего типа повлияло то обстоятельство, что первичные руды этого месторождения содержат наибольшее количество пирита по сравнению с рудами месторождений первого и второго типов. Окисление пирита способствовало разрушению уранилкарбонатных комплексов и сорбированию урана глинистыми минералами, фосфоритом, лимонитом, а также образованию минералов уранила, отенита и торбенита. На этих месторождениях отмечается (см. табл. 1, пример 21) наиболее низкий рН и наибольшее содержание фосфора в водах. Поэтому, возможно, на месторождениях третьего типа отмечаются наиболее высокие содержания урана в глинах и наибольшее количество минералов уранила.

Немаловажное значение для обогащения приповерхностных горизонтов ураном месторождений третьего типа имеет, очевидно, и то обстоятельство, что первичные руды этих месторождений подвержены наименьшему пострудному дроблению, поэтому циркуляция вод в зоне гипергенеза была замедлена. Уран выщелачивался здесь лишь в начале процесса, когда сохранились некоторые открытые трещины и окислялись урановые черны и настуран. В процессе дальнейшего продвижения гипергенеза, когда образуется дополнительное количество глинистого материала, практически все открытые трещины коагулируются.

#### ГИПЕРГЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РУД, ЗАЛЕГАЮЩИХ В ГЛИНАХ

Неокисленные рудоносные пласты месторождений этого типа, связанные с глинами верхнего олигоцена, состоят из фоссилизованных костных остатков рыб и морских животных, сцементированных пиритом и глинистыми минералами с карбонатами. В рудах содержится (в %): костных остатков 6—18, пирита 17—30, глинистых минералов 46—69 и карбонатов 1—8. Руды месторождений комплексные. Костные остатки помимо фосфора содержат уран и редкие земли, а пирит, кроме серы и железа — молибден, кобальт, никель. В рудах наблюдается относительно четко выраженная корреляция между содержанием урана, суммой редких земель и пятиокисью фосфора.

Гипергенное изменение руд на месторождениях начинается с окисления пирита. Поскольку окисление происходит в условиях очень слабой подвижности жидкой фазы, а также ее дефицита, при большом избытке сульфидов над карбонатами, рН растворов имеет низкие значения. Образующаяся при окислении пирита серная кислота растворяет апатит и карбонаты. На месте окисляющегося пирита, растворяющихся карбонатов и костных обломков отлагаются ярозит, сульфатфосфаты железа (дестинезит), гипс, реже лимонит.

Ввиду малой подвижности водной среды новообразованные продукты содержат примерно те же элементы-примеси (молибден, кобальт, никель, редкие земли, мышьяк, медь и др.), что и первич-

ные продукты. Однако количество их в новообразованных минералах иногда значительно отличается от количества элементов-примесей, находящихся в первичных минералах. Так, мышьяк в новообразованных продуктах накапливается, а молибден и особенно кобальт, никель и цинк выщелачиваются, рассеиваясь в глинистых минералах. Если первичные руды содержат (в %): As 0,03—0,049; Mo 0,024—0,05; Ni 0,069—0,100, Zn 0,04—0,23, то дестинезит, по данным спектральных анализов, обогащается мышьяком до 0, n%, а молибден, никель, цинк в нем не обнаруживаются. Уран в процессе этих преобразований формирует самостоятельные минералы уранила, однако основная масса его остается в апатите или сорбируется глинистыми минералами, лимонитом и окислами марганца.

По мере продвижения гипергенного процесса костные остатки претерпевают более интенсивную переработку с полным разрушением и замещением их аморфными железистыми фосфатами (коникиит  $\text{Fe}^{+3}\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и боржицкит  $\text{CaFe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Фосфаты железа, как и минералы первой стадии окисления пирита, содержат многие элементы-примеси, характерные для сульфидов и апатитов, по которым они образовались. При этом мышьяк отмечается всегда в фосфатах железа (0,1%), тогда как в апатите он редко обнаруживается (0,01%). Хром, почти всегда отмечающийся в фосфатах железа (0,1—0,01%), редко обнаруживается в пирите (0,01%) и не определен в костных обломках. Другие химические элементы, например молибден, медь и свинец, содержатся в новообразованных продуктах примерно в тех же количествах, что и в первичных минералах. Никель и особенно кобальт, цинк и др. отмечаются в новообразованиях в меньших концентрациях. Это свидетельствует о том, что в процессе гипергенеза наблюдается некоторое перераспределение элементов-примесей. Однако ввиду малой подвижности водной среды почти все химические элементы, наблюдаемые в первичных минералах, фиксируются в окисленных. И если некоторые из них (например, никель, кобальт, цинк, кадмий) при этом частично мигрируют, осаждение их происходит вблизи окисляющихся или растворяющихся первичных продуктов. Поэтому окисленные руды имеют примерно тот же элементарный состав, что и первичные.

Содержание урана в новообразованных железистых фосфатах обычно низкое. Фосфаты уранила образуют таблитчатые кристаллы размером от 3 мм до нескольких долей миллиметра. Среди фосфатов уранила можно выделить несколько видов. Наиболее распространены из них водородный отенит и натроотенит, реже отмечаются отенит и, возможно, коконинит. Вблизи поверхности фосфаты уранила неустойчивы. Выходы рудоносных пластов на поверхность лишены минералов уранила, и уран выщелачивается из пластов до забалансовых содержаний. Приповерхностные выходы пластов характеризуются наибольшими скоплениями ярозита и гипса.

## ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ УРАНО-ВАНАДИЕВЫХ РУД ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УРАНО-ВАНАДИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Урано-ванадиевые руды известны в СССР и за рубежом. В СССР они характерны для пластовых месторождений в палеогеновых нефтеносных карбонатных породах и песчаниках. Кроме того, ванадий в повышенных количествах иногда отмечается на некоторых гидротермальных месторождениях различного возраста. Широко распространен этот тип руд в триасовых песчаниках США. Из других зарубежных месторождений заслуживает упоминания рудный район Мунана (Габон).

Уран в неокисленных рудах этого типа встречается в виде настурана, урановых черней и коффинита. Первичные урановые минералы ассоциируют с обуглившимися растительными остатками, битумами нефтяного ряда, ванадиевыми минералами, пиритом и другими сульфидами, карбонатами, глинистыми минералами. На месторождениях в палеогеновых нефтеносных карбонатных породах и песчаниках преобладающая масса ванадия находится в тонкодисперсном, трудно диагностируемом состоянии. Из определенных ванадиевых минералов в первичных рудах наиболее часто встречается патронит, в небольших количествах монтрозит [Ченцов И. Г., 1959 г.; Экзогенные эпигенетические месторождения..., 1965].

Главные ванадиевые минералы других месторождений — монтрозит, парамонтрозит и силикаты ванадия. Одним из главных силикатов ванадия служит ванадийсодержащий хлорит [Ункс А. Д., 1958 г.]. В ассоциации с ванадиевыми минералами обычно встречаются пирит, марказит, халькопирит, молибденит, сфалерит, халькозин, ковеллин, самородный мышьяк, реальгар, блеклые руды и др. Некоторые урано-ванадиевые месторождения, например Слик-Рок в США, отличаются высоким содержанием в рудах меди (до 0,3%).

### ПРОЦЕССЫ ГИПЕРГЕНЕЗА НА УРАНО-ВАНАДИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Изменение уранинита, настурана и коффинита в этом типе, как и в других типах месторождений, начинается в слабовосстановительной среде, на границе зон окисления и восстановления. Первичные минералы ванадия (монтрозит, патронит и др.) очень чувствительны к изменениям pH и окислительно-восстановительного потенциала среды. Из них наиболее неустойчив монтрозит  $VOOH$ , легко окисляющийся в парамонтрозит  $VO$ . Сульфиды в эту стадию остаются неокисленными, наблюдается лишь частичное растворение их. При достаточном количестве углекислоты данная стадия характеризуется выносом ряда элементов из зоны гипергенеза.

Боле интенсивное изменение первичных урановых минералов начинается в зоне развития кислородных вод. Оно приводит к переводу  $UO_2$  в  $UO_3$ , разрыхлению минеральных выделений и их

растворению. Сульфиды на данной стадии начинают окисляться, обогащая воды сульфатным и металлическими ионами и несколько понижая pH растворов. Трехвалентный ванадий полностью переходит в четырехвалентный, образование же пятивалентного ванадия очевидно не происходит. Р. М. Гаррелс и Ч. А. Крайст [Garrels R. M., Christ C. A., 1959 г.] отмечают, что обычно уран достигает шестивалентного состояния до того как весь ванадий окисляется до четырехвалентного. Это заключение вытекает и из диаграммы соотношений полей устойчивости главных минералов месторождений плато Колорадо, которую Р. М. Гаррелс [1962 г.] составил на основании термодинамических данных.

Поскольку  $UO_3$  термодинамически неустойчив по сравнению с гидроокислами, в плотных участках урано-битумных месторождений СССР начинают образовываться гидроокислы — янтинит, беккерелит, скупит, кларкент. В породах с хорошей водопроницаемостью гидроокислы не образуются ввиду связывания уранила в карбонатные и другие комплексные ионы. На месторождениях СССР, залегающих в нефтеносных известняках и карбонатизированных песчаниках, где развиты достаточно высокоминерализованные (2 г/л и больше) сульфатно-гидрокарбонатные кальциево-натриевые воды, в начальную стадию окисления образуется шрекингерит и реже карбонаты уранила. Эти минералы наиболее широко распространены в тех местах, где наблюдается пониженное содержание ванадия, но возникают и при окислении ванадиево-урановых руд. На месторождениях в песчаниках с низким содержанием карбонатов шрекингерит и карбонаты уранила не формируются. Значительная часть урана в эту стадию выносится из окисляющихся руд и сорбируется на пути движения подземных вод.

Дальнейшее окисление урано-ванадиевых руд приводит к образованию корвузита. Четырехвалентный ванадий в эту стадию находится в комбинации с пятивалентным ванадием, кальцием и железом. Пятивалентный ванадий, поступая в подземные воды, вступает в соединение с уранилом, образуя раувит, который обычно рассеян в виде микроскопических агрегатов в корвузите. Местами в корвузитовую стадию происходит образование силикатов урана и ванадия. Гидроокислы уранила замещаются силикатами — соднитом и уранофаном, реже казолитом и карбонатами — шрекингеритом, либигитом, андерсонитом. Часть воднорастворимого ванадия при образовании корвузита адсорбируется глинами.

В корвузитовую стадию сульфиды превращаются в окислы и сульфаты, а селениды могут превратиться в самородный селен или селениты. Кальцит частично или полностью, в зависимости от количества сульфидов, может быть выщелочен из песчаника.

Образование в эту стадию раувита, а не карнотита или тюямунита, объясняется соотношениями концентраций урана и ванадия в растворе. Экспериментально установлено, что при низких концентрациях элементов ( $n \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$  г/мол/л) при любых соотношениях урана и ванадия в растворе в осадок выпадает соединение с отношением  $U : V = 1 : 1$ , наблюдаемое в карнотите, тюямуните и дру-

гих ванадатах уранила этой группы. При более насыщенных растворах в широком интервале концентраций (до  $6 \cdot 10^{-2}$  г/ион/л) отношение  $U : V = 1 : 1$  в осадке сохраняется, если взяты равные грамм-атомные количества этих элементов для реакции. При избытке одного из компонентов в растворе соотношение их в осадке изменяется в сторону преобладающего элемента. В случае избытка урана в растворе соотношение  $U : V$  приближается в осадке к  $1,5-1$  (близкое к отношению в ферганите), в случае избытка ванадия в растворе отношение  $U : V$  в осадке приближается к отношению этих элементов в раувите.

Отношение урана к ванадию в подземных водах, просачивающихся через урано-ванадиевые руды, изменяется в широких пределах (см. табл. 1). При этом в пробах, отобранных из руд, подвергающихся начальному окислению, концентрация урана оказалась в  $5-600$  раз ниже количества растворенного ванадия. Таким образом, воды, просачивающиеся через руды, подверженные начальному окислению, характеризуются резким преобладанием ванадия над ураном. Поэтому здесь происходит образование раувита, а не карнотита, тьюмунита, вануранилита, франсвиллита и др. минералов с соотношением  $U : V = 1$  (см. гл. 1).

Последующее окисление урано-ванадиевых руд приводит к появлению более устойчивых в приповерхностных условиях ванадатов уранила — карнотита, тьюмунита, стрелкинита и др., которые формируются главным образом по раувиту, реже они развиваются непосредственно по корвузиту, урановым черням, настурану и коффиниту. В зоне окисления месторождений СССР в эту стадию часто выделяется шрекингерит. В смеси с тьюмунитом, карнотитом, стрелкинитом, а в более плотных участках с янтинитом, беккерелитом и др. он образует налеты на черно-зеленых рудных агрегатах в стилолитовых швах и сутурах. В верхних частях зоны окисления он выщелачивается значительно раньше, чем ванадаты уранила, и снова переотлагается в благоприятных условиях в стороне от рудных тел. Шрекингерит часто замещается андерсонитом, ванадатами уранила и уранофаном. На этой стадии окисления минералы, содержащие одновременно четырех- и пентавалентный ванадий, характерные для корвузитовой стадии, замещаются минералами пентавалентного ванадия. Часть ванадия при этом идет на фиксацию урана в виде ванадатов уранила, а избыточный ванадий, гидролизуясь, образует гидрат пятиоксида — навайонт или, что бывает гораздо чаще, вступает в реакции с другими элементами, образуя хьюитит, паскоит, россит и др.

Таким образом, ванадий очень слабо мигрирует в окислительной среде. В рудах коры выветривания ванадий накапливается энергичнее многих слабо подвижных химических элементов.

Помимо урано-ванадиевых месторождений на некоторых собственно урановых и урано-сульфидных месторождениях наряду с другими минералами уранила образуются также ванадаты (см. гл. 1 и 4). На одних месторождениях источник ванадия хорошо известен. Например, на золото-титано-урановых месторождениях

СССР им является сульванит, на собственно урановых месторождениях — ванадийсодержащие полевые шпаты и хлорит вмещающих горных пород. На месторождении Раднум Хилл (Австралия) карнотит образуется за счет ванадия, отмечающегося в давидите. В жиле Шабинет (Франция) источником ванадия служит деклуазит, находящийся в ассоциации с настураном [Кэткарт Ж. Б., 1958; Chervet I., 1960].

Природа ванадия в других месторождениях не совсем ясна. На месторождениях и рудопроявлениях аридных районов ванадаты уранила, в частности стрелкинит, выделяются часто около поверхности, замещая отенит, ураноспинит и др. Еще С. С. Смирнов [1951] отметил своеобразную особенность некоторых свинцово-цинковых и свинцовых месторождений — при содержании ванадия в окисленных рудах, достигающих целых процентов, гипогенные руды их не имеют каких-либо минералов ванадия. Разбирая причину такого явления, С. С. Смирнов допустил возможность привноса ванадия подземными водами из вмещающих пород. Очевидно и на урановых месторождениях наблюдается привнос ванадия из вмещающих пород. Отмеченное в гл. 2 накопление ванадия в слабощелочных соленых водах аридных районов является, по-видимому, благоприятным фактором для образования ванадатов уранила в определенные геологические периоды, когда образуются слабощелочные соленые воды.

Определение состояния радиоактивного равновесия в ванадатах уранила из урановых месторождений по отношению  $Ra/U$ ,  $Io/U$  и  $U^{234}/U^{238}$  показало, что они гораздо моложе минералов типа уранофана и ураноспинита (см. табл. 2). Ванадаты уранила близки по возрасту к фосфуранкальцилитам, которые формируются в аридных областях в близповерхностных горизонтах за счет замещения минералов типа отенита. Эти данные также свидетельствуют о том, что анализированные ванадаты уранила, как и фосфуранкальцилиты, образовались, очевидно, после формирования минералов типа отенита; в зоне окисления стали циркулировать слабощелочные или нейтральные воды.

Таким образом, для накопления ванадатов уранила в зоне окисления благоприятны слабощелочные условия. Поэтому на месторождениях, не содержащих повышенных количеств дисульфидов или органического вещества, образуются богатые ванадатами уранила руды. Окисление их происходит в нейтральных или слабощелочных условиях и сопровождается обогащением, а в ряде случаев формированием богатых руд над бедными первичными концентрациями. Окисление урано-ванадиевых руд, обогащенных дисульфидами или органическим веществом, приводит к обеднению ураном зоны окисления. В щелочной среде образуется и карнотитовое оруденение в калькретах, крупные скопления которых известны в аридных областях Западной Австралии. Они отмечаются также в ряде аридных районов СССР.

Таким образом, стадийность образования урановых минералов в зоне окисления урано-ванадиевых месторождений (табл. 9) от-

Таблица 9 Последовательность образования урановых минералов в зоне окисления урано-ванадиевых месторождений

*В породах, содержащих малое количество карбонатов*

1. Настуран, коффинит $UO_2, UO_3$ $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{1x}$	→ Растворение $UO_3$	→ Окисление $UO_2$ до $UO_3$ и растворение $UO_3$	→ Окисление ванадия до образования раувита и корвюзита $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 5V_2O_5 \times 16 H_2O$ $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O?$	→ Образование карнотита, тюямуни-та, стрелкинита и других минералов, а также хьюэтита, россита, пасконита и др.	→ Растворение карнотита, тюямуни-та и др.
2. Монтрозент, патронит и др.	→ Растворение ванадия и окисление монтрозента до $VO_2$	→ Полное окисление $V^{3+}$ до $V^{4+}$			

*В карбонатных битуминозных породах с хорошей водопроницаемостью*

1. Настуран, коффинит	→ Растворение $UO_3$	→ Окисление $UO_2$ до $UO_3$ , вынос урана и образование шрекингерита $NaCa_3(UO_2)_x \times (CO_3)_3(SO_4)_y F \cdot 10H_2O$	→ Образование шрекингерита, раувита и корвюзита	→ Образование карнотита и других минералов $cV/U=1$ , продолжение образования шрекингерита	→ Растворение шрекингерита	→ Растворение карнотита, тюямуни-та и др.
2. Монтрозент, патронит $VO(OH), VS_2$	→ Окисление монтрозента до парапатронита $VO_2$ и вынос ванадия	→ Полное окисление $V(III)$ до $V(IV)$ и вынос ванадия				

*В битуминозных карбонатных породах с плохой водопроницаемостью*

Настуран, коффинит	→ Окисление $UO_2$ до $UO_3$	→ Образование гидроксидов $UO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$ $M(OH)_m(UO_2)(OH)_2 \times nH_2O$	→ Образование силикатов и карбонатов уранила	→ Образование тюямуни-та, стрелкинита и других ванадатов уранила	→ Выщелачивание ванадатов и других минералов
--------------------	------------------------------	--	--	--	--

ражает процесс изменения минерального состава руд в зоне гипергенеза в зависимости от состава руд, вмещающих пород и их проницаемости. В равномернопроницаемых и хорошо проработанных зонах окисления иногда формируется вертикальная гипергенная зональность. А. В. Хейль [Heyl A. V., 1957 г.] описал зону окисления месторождения Биттер-Крик, расположенного в рудном Ураванском поясе на плато Колорадо. По падению рудного тела с поверхности до глубины 40 м располагается зона полного окисления, в которой развиты карнотит, туюмунит, метатуюмунит и реже встречается раувит. Ниже, до глубины 250 м, распространены корвзит, раувит, монтрозеит и не определенные окислы урана. Еще ниже располагаются зона слабоокисленных руд и первичные руды.

Однако в большинстве месторождений ввиду неравномерного распределения первичных минералов и разной проницаемости рудных пластов выделить сколько-нибудь четкие (минералогические) подзоны в пределах зоны окисления невозможно.

### ИЗМЕНЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД С ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ

К данному типу относятся урано-угольные, урано-битумные и месторождения в терригенных отложениях с переменным количеством рассеянного обугленного детрита или битумного вещества. За рубежом это прежде всего Блэк-Хиллс (шт. Южная Дакота), некоторые месторождения штата Вайоминг, Темпл-Маунтин (шт. Юта), Амброзия-Лейк (шт. Нью-Мексико) и многие другие [Образование месторождений урана, 1976; и др.].

О генезисе месторождений рассматриваемого типа до настоящего времени нет единого мнения. В СССР многие исследователи считают их эпигенетическими [Смирнов А. А., Щербаков А. В., 1957; Германов А. И., 1963; Экзогенные эпигенетические месторождения ..., 1965; Смирнов А. А., 1973 г.], другие — сингенетическими [Ченцов И. Г., 1959 г.; Данчев В. И. и др., 1959 г., 1966 г., 1979; и др.]. Для некоторых месторождений в последнее время высказываются соображения о гидротермальном генезисе уранового оруденения [Шмариевич Е. М., Щеточкин В. Н., 1972; и др.]. Среди исследователей, стоящих на эпигенетической точке зрения, нет также единого мнения об источнике урана и причине локальности рудных концентраций металла. Одни из них считают источником урана любые породы фундамента при благоприятном климатическом факторе [Экзогенные эпигенетические месторождения ..., 1965]. Некоторые исследователи придают главенствующую роль водно-нефтяным контактам в локализации месторождения (А. А. Смирнов, А. В. Щербаков, А. И. Германов), другие — гидротермальным восстановительным растворам (Е. М. Шмариевич, В. Н. Щеточкин, С. Г. Булатов и др.).

Не касаясь многих сложных вопросов, связанных с источником оруденения, отметим следующие моменты. Объединение, например, оруденения в фундаменте с оруденением в осадочном и осадочно-эффузивном чехле в большинстве случаев мало обосновано.

Анализ абсолютного возраста оруденения в гранитах и терригенно-эффузивных отложениях мезозойского чехла, произведенный автором для некоторых районов, показал, что абсолютный возраст уранового оруденения в гранитах изменяется от 138 до 186 млн. лет, а в терригенных отложениях от 6 до 96 млн. лет. Руды терригенных отложений контактировали с рудами гранитов, и некоторыми исследователями оба типа рассматривались как единые тела. Однако оруденение в гранитах гидротермальное, а в терригенных отложениях гипергенное, переотложенное в результате выщелачивания гидротермального оруденения гранитов. Кроме того, все исследователи отводят большое значение гипергенным процессам в формировании наблюдаемых в настоящее время рудных тел в терригенных отложениях. Именно в результате гипергенных процессов сформирована та эпигенетическая зональность, которая отмечается на месторождениях этого типа. Что касается возможных типов концентраций урана в породах осадочного чехла, они рассмотрены во многих работах [Образование месторождений урана, 1976; Данчев В. И., Стрелянов Н. П., 1979; и др.].

Урано-битумные месторождения, содержащие ванадий, рассмотрены при характеристике процессов гипергенеза урано-ванадиевых месторождений. Остановимся здесь на разборе гипергенных изменений в рудах, залегающих в песках без заметного количества ванадия. Месторождения этого типа расположены в краевых частях впадин, выполненных рыхлыми отложениями. Оруденение приурочено к верхнему гидродинамическому этажу и локализуется в водопроницаемых меловых и реже палеогеновых отложениях, сформированных в условиях различных фациальных зон. Рудные тела имеют форму роллов или останцов от них.

По направлению движения подземных вод, по данным А. Н. Глазова, К. В. Керносова и А. К. Лисицина, выделяются три радиогидрогеохимические зоны: 1) зона кислородных вод с высоким положительным значением окислительно-восстановительного потенциала и содержащих уран в количестве  $1 \cdot 10^{-5}$  г/л и более; 2) зона перепада окислительно-восстановительного потенциала с положительных значений на отрицательные (до  $-195$  мВ) с содержанием урана от  $n \cdot 10^{-5}$  г/л и ниже; 3) зона бескислородных вод с отрицательным значением окислительно-восстановительного потенциала, с незначительным содержанием сероводорода и реже водорода. Концентрация урана в этой зоне ниже  $3 \cdot 10^{-6}$  г/л.

Инфильтрационный поток подземных вод формирует в водовмещающих породах эпигенетическую зональность (зона пластового окисления, зоны чернивевого оруденения и сероцветных безрудных пород). Восстановительный геохимический барьер располагается на выклинивании зоны пластового окисления и создается главным образом реагирующими органическими веществами растительного и нефтяного происхождения, сульфидами железа и другими минералами, содержащими элементы переменной валентности.

На месторождениях частыми спутниками урана являются селен, молибден, распределяющиеся зонально. Рудная зо-

нальность месторождений характеризуется последовательной сменой (вниз по потоку вод) селеновой минерализации урановой и последней молибденовой, что хорошо согласуется с окислительно-восстановительными свойствами этих элементов. Окисленные соединения селена легче восстанавливаются, чем соединения урана и серы. Поэтому селен осаждается и восстанавливается раньше урана и сульфидов. Напротив, шестивалентный молибден восстанавливается труднее, чем уран. Он продолжает оставаться в повышенных концентрациях ( $n \cdot 10^{-4}$  г/л), в то время как уран из подземных вод осаждается почти полностью.

Подавляющее большинство разведанных к настоящему времени рудных тел строго контролируется зонами пластового окисления и приурочено к их границе с неокисленными породами. Только на некоторых из них характерен отрыв рудной залежи от зоны пластового окисления, образовавшейся в результате последующего (после формирования рудных тел) наложения восстановительных процессов на зону пластового окисления. Процесс восстановления является, по-видимому, молодым (не более 500 тыс. лет, судя по состоянию радиоактивного равновесия руд), он приостановил, а в ряде случаев отодвинул назад продвижение фронта современного окисления.

Гипергенная (эпигенетическая) зональность на месторождениях этого типа неоднократно описывалась в геологической литературе [Экзогенные эпигенетические месторождения ..., 1965; Каширцева М. Ф., 1970; Евсева Л. С. и др., 1974; Образование месторождений урана, 1976]. В отечественной литературе выделяют четыре зоны (снизу вверх против движения потока пластовых вод): 1) сероцветные безрудные породы; 2) уранового оруденения (рудная зона); 3) пластового окисления; 4) поверхностного окисления. При детализации в зоне уранового оруденения выделяют подзоны: серых руд, черных руд и ореол забалансового уранового оруденения. В последней подзоне или после нее, в случае наличия молибденовой минерализации, отмечается еще ореол молибденового оруденения.

В зоне пластового окисления выделяют подзоны: окисления сульфидной серы, или «пробега», неполного окисления сульфидного железа, полного окисления сульфидного железа и др.

Некоторые зоны и подзоны не совсем удачно названы. Прежде всего это относится к названию зоны уранового оруденения. Под этим названием описываются подзоны черных и серых руд, тогда как на ряде месторождений оказываются рудными и подзона «пробега», и подзона неполного окисления, даже в подзоне полного окисления и поверхностного окисления на некоторых месторождениях вскрыты рудные тела. Поэтому ниже зону «уранового оруденения» будем называть зоной «чернивевого оруденения» и в ней выделять подзоны: забалансового оруденения, серых руд и черных руд.

Черниевая минерализация месторождений пластового окисления накладывается на сероцветные восстановленные породы вблизи их контакта с окисленными породами. Руды отличаются от рудовмещающих пород главным образом наличием урановых минералов. По типу вмещающих пород изучаемые руды песчаные, песчано-глинистые и реже алеврито-глинистые или песчано-гравелитовые. В их составе достаточно отчетливо различаются обломочные и новообразованные (диагенетические и эпигенетические) минералы. Значительно преобладают в рудах терригенные минералы, составляющие 60—90% массы породы. Наиболее обычны из них кварц (10—80%), полевые шпаты (10—45%), глинистые минералы (5—80%) и обломки пород (5—15%). В меньших количествах отмечаются мусковит, биотит и хлорит (1—15%). Углефицированные растительные остатки распределяются неравномерно, в отдельных прослоях содержание С (угольное) достигает целых процентов, среднее содержание  $C_{уг}$  по месторождениям 0,05—0,45%. Иногда в повышенных количествах (до 0,85%  $P_2O_5$ ) отмечаются костные обломки; ильменит, лейкоксен, магнетит и другие минералы встречаются в единичных зернах.

Важнейшие новообразованные минералы, помимо урановых, карбонаты, пирит, реже марказит, галенит, сфалерит, нордзит, битум, гидроокислы железа, халцедоновидный кварц и др. Карбонатность неокисленных пород на различных месторождениях, а часто и в пределах одного и того же месторождения, очень неравномерная и изменяется от 0,0 до 20%  $CO_2$  (табл. 10). Заметной разницы в содержании карбонатов в неокисленных породах за пределами рудных тел и в рудных телах не отмечается, хотя небольшие колебания имеют место. На одних месторождениях среднее содержание  $CO_2$  в безрудных породах выше по сравнению с рудным, в других оно несколько выше в оруденелых породах по сравнению с безрудными (см. табл. 10).

Карбонаты на большинстве месторождений представлены в основном сидеритом, доломитом и анкеритом, реже широко распространен кальцит, иногда составляющий 40% от состава породы.

На отдельных месторождениях спорадически рассеян во всех породах водоносного комплекса битум. Содержание углерода битумного 0,02—10%, отдельные пропластки сложены им на 15—20% от общего объема породы. В среднем содержание битума на наиболее обогащенном им месторождении для безрудных эпигенетически неизменных пород 0,82% и для рудных 0,86%. На других месторождениях битум или отсутствует, или обнаруживается в следах.

На всех месторождениях в эпигенетически неизменных породах и рудных (неокисленных) телах встречается пирит, количество которого изменяется от ~0,01 до 8%. Всюду наблюдается отчетливое увеличение содержания пирита в зоне черниевого оруденения по сравнению с зоной неокисленных безрудных пород (см.

Подзоны	Номер при- мера	Fe			C			CO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		U	
		Число анализов	валовое, % от — до среднее	пирит, % от — до среднее	Число анализов	C <sub>уг.</sub> % от — до среднее	C <sub>битум.</sub> % от — до среднее	Число анализов	% от — до среднее	Число анализов	% от — до среднее	Число анализов	Усл. ед. от — до среднее
Неокис- ленные безруд- ные по- роды	26	112	$\frac{0,75-4,91}{2,44}$	$\frac{0,56-3,0}{1,52}$	59	$\frac{0,05-0,13}{0,08}$	$\frac{0,02-10,0}{0,82}$	60	$\frac{0,0-20,0}{1,3}$	—	—	187	$\frac{0,8-5,1}{2,4}$
	25	146	$\frac{0,5-2,5}{0,75}$	$\frac{0,61-1,5}{0,92}$	146	$\frac{0,018-0,1}{0,07}$	Следы	146	$\frac{0,0-17,5}{4,21}$	4	$\frac{0,0-0,32}{0,1}$	146	$\frac{0,4-9,9}{4,5}$
	24	32	$\frac{0,59-3,14}{0,99}$	$\frac{0,18-5,37}{0,80}$	19	$\frac{0,00-1,35}{0,45}$	—	16	$\frac{0,0-5,76}{0,82}$	16	$\frac{0,02-0,63}{0,2}$	32	$\frac{1,1-10,1}{5,3}$
	23	18	$\frac{0,65-3,24}{2,12}$	$\frac{0,008-1,41}{0,43}$	18	0,45	Следы	16	$\frac{0,0-18,08}{2,41}$	12	$\frac{0,0-0,5}{0,16}$	18	$\frac{1,0-8,0}{3}$
Неокис- ленные орудене- лые по- роды	26	72	$\frac{0,84-6,47}{2,32}$	$\frac{0,75-8,05}{2,26}$	72	$\frac{0,01-0,18}{0,07}$	$\frac{0,02-9,60}{0,86}$	443	$\frac{0,0-19,5}{1,04}$	7	$\frac{0,0-0,3}{0,12}$	Много	$\frac{300-30\ 000}{34,6}$
	25	73	$\frac{0,45-2,5}{0,85}$	$\frac{0,66-1,81}{1,16}$	73	$\frac{0,02-0,2}{0,1}$	Следы	73	$\frac{0,0-15,4}{4,74}$	4	$\frac{0,0-0,32}{0,1}$	"	$\frac{300-20\ 000}{5}$
	24	46	$\frac{0,50-2,34}{0,94}$	$\frac{0,3-4,03}{0,94}$	21	$\frac{0,00-0,97}{0,31}$	—	24	$\frac{0,0-1,38}{0,48}$	20	$\frac{0,01-0,85}{0,26}$	"	$\frac{300-20\ 000}{50}$
	23	53	$\frac{0,62-7,83}{2,52}$	$\frac{0,0-2,87}{0,55}$	53	$\frac{0,00-9,9}{0,34}$	Следы	53	$\frac{0,0-20,39}{2,60}$	19	$\frac{0,0-0,5}{0,18}$	"	$\frac{300-30\ 000}{40}$
Частич- ного окисле- ния	26	24	$\frac{0,92-3,83}{2,32}$	$\frac{0,39-2,40}{1,06}$	24	0,08	—	—	—	—	—	28	$\frac{8,7-72,0}{34,6}$
	25	4	0,69	0,21	—	0,05	—	—	—	—	—	4	5
	24	15	$\frac{0,64-2,40}{1,24}$	$\frac{0,0-0,34}{0,11}$	5	$\frac{0,5-0,67}{0,2}$	—	4	$\frac{0,04-0,12}{0,08}$	—	—	12	50
	23	14	$\frac{1,32-3,80}{2,91}$	$\frac{0,0-0,58}{0,13}$	14	$\frac{0,00-0,1}{0,06}$	—	6	$\frac{0,0-0,48}{0,09}$	—	—	14	40

табл. 10). На ряде месторождений рудоносны глауконитовые пески, в которых глауконита содержится 7—1,2%. Пирит в них находится в резко подчиненном количестве — от 0,01 до 0,25%. Из других минералов, являющихся осадителями урана в глауконитовых песках, отмечаются вермикулит (0,2—2,3%), хлорит (0,1—0,55%), биотит и др.

Урановая чернь — основной урановый компонент руд месторождений данного типа. Она образует пылеватые налеты на терригенных и аутигенных минералах, пропитывает глинистый и глинисто-карбонатный цемент песков и песчаников, образуя наибольшие скопления около глинистых пропластков и линз в песке. Изучение урановой черни с помощью электронного микроскопа позволяет выявлять в ней две, иногда три урановые фазы — окисную, настурановую; силикатную, коффинитовую и фосфатную, нингионитовую. Концентрированные образования урановой черни приурочены к скоплениям органического вещества или дисульфидов железа. В них практически всегда удается установить выделения настурана или коффинита при микроскопическом изучении. Настуран кроме того отмечается иногда в костных обломках (см. рис. 1). Реже развиваются в них мономинеральные выделения коффинита. В небольших количествах уран сорбирован глинистыми минералами, органическим веществом, а также апатитом.

Урановые руды отделяются от безрудных неокисленных пород полосой забалансового содержания урана. Переход от безрудных пород к рудным постепенный. По окраске и концентрации урана неокисленные руды подразделяются на черные и серые. Серые руды слагают периферическую часть ролла и являются переходной зоной от забалансовых руд к богатым черным рудам. Черные руды слагают переднюю часть уранового ролла и располагаются вблизи контакта с окисленными породами. Урановые черни в черных рудах покрывают тонкой пленкой все терригенные минералы и вместе с глинистым веществом цементируют обломочные минералы. Распределение урановых черней в рудах неравномерно. Наиболее интенсивное выделение их отмечается на контактах песков с глинистыми линзами, а также в участках скопления обуглившегося растительного детрита, пирита, фосфоритов. Очень часто глинистые пропластки и линзы, оконтуренные каемкой урановых черней, окрашены в светло-бурый цвет вследствие тонкой пропитки их гидроокислами железа.

Ассоциация лимонита с регенерированными урановыми чернями широко распространена на гидротермальных месторождениях [Черников А. А., 1962]. Во всех случаях лимонитизированные участки отделены от участков распространения регенерированных урановых черней тонкой каемкой (0,1—0,5 мм) осветления. Ассоциация лимонита с регенерированными урановыми чернями объясняется окислением железа при восстановлении  $UO_2^{2+}$ . Соответственно ассоциация лимонитизированных глин с урановыми чернями в песках объясняется автором теми же реакциями. В настоящее время высказано другое мнение о природе желтых глин в рудах.

Считается, что лимонитизированные глины в черниевых рудах являются реликтовыми, сохранившимися вследствие меньшей проницаемости глин после проработки восстановительными растворами ранее окисленных песков. [Шмаринич Е. М., Щеточкин В. Н., 1972 и др.]. Поэтому ниже остановимся на характеристике лимонитизированных глин и их распространении в рудах<sup>1</sup>.

Лимонитизированные глинистые линзы и пропластки часто наблюдаются в черных рудах в мешковых частях ролла, вблизи замыкания пластового окисления, и отсутствуют в зоне забалансового оруденения. Они почти не встречаются в крыльях рудных роллов. Наиболее интенсивно окрашены в желтый цвет глинистые линзы в черных рудах около выклинивания зоны пластового окисления в пиритизированных песках с малым количеством (до отсутствия) углефицированного детрита. По мере удаления вглубь от замыкания пластового окисления интенсивность желтой окраски глин уменьшается. Встречающиеся в серых рудах глины отличаются очень бледным бурым или серым цветом. Бледный бурый или серый цвет имеют глины и в слабо пиритизированных рудах.

Можно говорить о прямой пропорциональности между степенью побурения глины и интенсивностью выделения урановых черней около нее. Наиболее темный цвет пески имеют на контакте с глинистыми пропластками, по мере удаления от линз желтой глины цвет песка изменяется от черного до серого в связи с уменьшением количества черней. Сидеритовые линзы, расположенные вблизи лимонитизированных глин, обычно совсем не окислены.

Под микроскопом установлено, что лимонитизированные глины всегда содержат (иногда в больших количествах) совершенно неокисленный пирит. Количество его примерно одинаково в лимонитизированном участке, в серых глинах центральной части линзы и в каемке осветления на контакте с урановыми чернями. Окислы железа в лимонитизированных участках рассеяны в виде пленок среди глинистых частиц, не образуя значительных концентрированных скоплений. Такая картина характерна для выделения привнесенных гелей железа (ритмические полосы Лизеганга), но не лимонитов, образованных на месте окисления первичных минералов железа. Наличие неокисленного сидерита около пропластков лимонитизированных глин, так же как постоянное присутствие неокисленного пирита, свидетельствует о том, что лимонитизированные глины не являются реликтовыми. В зоне пластового окисления сидерит окисляется значительно быстрее глины. Глина часто остается серой, когда сидеритовые линзы полностью окислены.

Следовательно, если бы лимонитизированные глины в черных рудах были реликтовыми, по соседству с ними никогда не наблю-

<sup>1</sup> Здесь не рассматриваются случаи восстановления на некоторых месторождениях красноцветов в результате поступления в водоносные пласты  $H_2S$ ,  $H_2$  и углеводородов. Такие изменения происходили до уранового рудообразования, которое наложилось на восстановленные породы позднее, при развитии по эпигенетически восстановленным породам пластового окисления. Они не характеризуются рассмотренными ниже закономерностями.

дался бы сидерит, а пирит в них был бы окислен. Строгая приуроченность лимонитизированных глинистых пропластков к черным рудам мешковых частей залежей и практическое отсутствие их на крыльях, так же как отсутствие лимонитизированных глин в некоторых мешковых частях залежей, объясняются кинетикой окислительно-восстановительных реакций и различием в минеральном составе рудных тел.

В частности, высокое содержание углеродистого вещества создает благоприятные условия для осаждения и восстановления шестивалентного урана, благодаря взаимодействию урансодержащих вод с углеродистым веществом. Главенствующую роль при этом играют микроорганизмы, образующие водород и сероводород. Двухвалентное железо, связываясь с серой, удаляется из раствора, и реакции между двухвалентным железом и шестивалентным ураном не происходит. Очевидно, только этим можно объяснить отсутствие лимонитизированных глин в участках, обогащенных углеродистым веществом.

Реакция между двухвалентным железом и шестивалентным ураном происходит главным образом в мешковых частях залежей вследствие того, что только в конце потока кислородсодержащих вод создаются условия для одновременной миграции двухвалентного железа и ионов уранила. В этих участках ввиду низкого содержания кислорода происходит окисление сульфидной серы, в то время как железо остается двухвалентным. В крыльевых частях воды обогащены кислородом, поэтому окисляется не только сера, но и железо. Большое влияние на кинетику окислительно-восстановительных реакций оказывают водородные ионы. На скорость окислительно-восстановительных реакций урана влияют комплексобразование и физико-химические условия среды. Очевидно связывание некоторой доли реагирующих ионов в комплексе должно вызывать уменьшение скорости реакций. Однако сульфатные и хлоридные комплексы оказываются более реакционноспособными, чем простые гидратированные ионы. Например, восстановление  $U(VI)$  двухвалентным железом ускоряется в присутствии сульфат-ионов. Эта реакция также развивается главным образом в мешковых частях залежей. Кроме того, пары  $U(VI) + Fe(II) \rightleftharpoons U(IV) + Fe(III)$  имеют в общем довольно близкие потенциалы. Реакция эта обратима, поэтому наиболее интенсивно она развивается около глинистых пропластков, где образующиеся ионы трехвалентного железа поглощаются отрицательно заряженными частицами глинистых минералов, в результате равновесие раствора около глин сдвинуто в левую сторону. По мере удаления от глинистых пропластков реакция замедляется вследствие приближения к равновесию между реагирующими парами, чем и объясняется наибольшая концентрация черной около глин и уменьшение ее по мере удаления от пропластков.

В парагенезисе с урановыми чернями отмечаются селеновые минералы и сульфиды железа, иногда молибдена, реже свинца, цинка и др. Селеновое оруденение локализуется во фронтальной

части уранового ролла и отмечается как в окисленных, так и в восстановленных породах. Основные селеновые минералы — самородный  $\gamma$ -селен, реже ферроселит.

Молибденовая минерализация в повышенных концентрациях отмечается не всегда и развивается в мешковой, глубинной части ролла, главным образом за пределами балансового уранового оруденения, прослеживаясь на расстояние сотен метров. В урановых рудах содержание молибдена изменяется от кларковых концентраций в черной подзоне до повышенных значений в глубинной части серой подзоны на участке перехода к забалансовому урановому оруденению. Главный молибденовый минерал — нордизит, который так же, как и урановые черни, тонкой пленкой обволакивает обломочные зерна и пропитывает глинистый материал цемента, находясь в тесной ассоциации с сульфидами железа и органическим веществом.

Следовательно, неокисленные руды месторождений этого типа при общем однообразии основного состава существенно различаются по сопутствующим минералам. В рудах значительно изменяется количество сульфидов, углистого материала, битума, карбонатов, фосфатов. Однако окисление их происходит довольно однотипно, и заметные отличия наблюдаются только для руд, обогащенных сульфидами железа.

#### ФОРМИРОВАНИЕ ПОДЗОНЫ ОСВЕТЛЕНИЯ ПОРОД

Окисление относительно однородных песков, обогащенных пиритом, начинается с выщелачивания железа и урана, в результате чего во внутренней части ролла переход от черных руд к лимонитизированным пескам происходит через полосу осветления мощностью от 0,5 до 10 м. Образуется эта полоса вследствие окисления пирита при недостатке кислорода, когда реакция (8) не развивается, происходит окисление серы, в то время как железо остается двухвалентным и мигрирует в ниже расположенную зону черных руд. Выщелачивание пирита и обогащение им зоны черных руд доказано химическими анализами (см. табл. 10) и прямыми минералогическими определениями. Автором совместно с М. А. Виселкиной проанализированы пробы песка из серых, черных и осветленных руд. В серых рудах определено 0,1—0,2%, в черных 1,5—2% и в осветленных 0,01—0,001% пирита. Следовательно, окисление в данном типе руд начинается практически с полного выщелачивания пирита и отложения его в нижерасположенной зоне черных руд, где, кстати, широко распространены лимонитизированные пропластки глини. Наличие последних свидетельствует о том, что не все железо осадилось в виде пирита, часть его, по-видимому, пошла на восстановление урана.

Осветленные пески обычно содержат мало урана, мелкозернистый пирит практически полностью выщелочен, крупные диагенетические конкреции и зерна пирита при этом сохраняются. В зоне осветления отмечается наиболее высокое содержание селена, в ос-

новном самородного. Углистый детрит слабо изменен. Карбонаты при этом корродируются, глинистые пропластки остаются неизменными.

Окисление малосульфидных, а также руд с неравномерным составом начинается с интенсивного перераспределения урана, образования участков пятнистой лимонитизации и осветления пород. Участки пятнистой лимонитизации характеризуются тем, что пятна богатых руд чередуются с изометрическими участками сильной лимонитизации и обеднения ураном. Наиболее пористые участки песка обычно осветлены или лимонитизированы. Характер распределения урана в рудоносных породах здесь зависит от стадии окисления и состава рудоносных песков. Чем больше обугленных растительных остатков, битумного вещества, костных остатков и железистых карбонатов, тем менее интенсивно идет выщелачивание урана на одной и той же стадии их окисления. И чем позже стадия окисления, тем более интенсивно выщелочены пески, в сравнении с песками, находящимися на более ранней стадии окисления. При этом характер распределения урановой минерализации, даже в самой начальной стадии окисления, сильно отличается от характера распределения урана в неокисленных рудах.

В черных рудах урановые минералы концентрируются в пористых участках и слабо проявлены в глинистых. Участки разной интенсивности выделения урановых черней имеют плавные переходы, с редкими точечными выделениями настурана на общем фоне обогащения пород ураном. В зоне лимонитизации и осветления пород уже на начальной стадии изменения пород отмечается резкое обеднение ураном пористых участков и обогащение им глинистых. В песках типичен точечный характер распределения урана. В них происходит обогащение ураном обуглившихся растительных обломков, костных остатков, глинистых пропластков и железистых карбонатов в процессе окисления руд.

Обогащенность ураном глин зависит от содержания органического вещества, пирита, а также от пространственного положения их по отношению к песчаным прослоям. Вблизи последних глина больше обогащена ураном, далее от контакта содержание урана в ней постепенно падает. Песчаные разности, а также глины, содержащие пирит и органическое вещество, более обогащены ураном, чем чистые аргиллиты. Железистые карбонаты наиболее сильно обогащаются ураном, если они находятся около песчаных прослоев или в самих песчаных прослоях. Когда пески значительно осветлены и лимонитизированы, содержание урана в них зависит от степени окисления, количества органических веществ и карбонатов, а также от пространственного положения песков. Пески, расположенные у контактов с глинами, содержат больше урана, чем пески из центральных участков пропластков. Глинистые пески и песчаники, насыщенные органическим веществом, карбонатами, апатитом, при одной и той же степени окисления более обогащены ураном по сравнению с песками, не содержащими вышеперечисленных минералов. Очень сильно обогащаются ураном (до целых

процентов) обуглившиеся растительные остатки в осветленных и лимонитизированных песках.

Таким образом, в процессе начального окисления руд происходит значительное перераспределение урана, который перемещается из окисляющихся песков в глины, перекрывающие и подстилающие рудные пески, или в более плотные участки в самих песках, в органическое вещество, апатит и другие сорбенты металла. Одновременно с перераспределением урана в пределах окисляющихся участков значительная часть урана выносится из них и переотлагается в ниже расположенной зоне черных руд. Судя по данным гидрохимических исследований, в зоне осветления или пятнистой лимонитизации подземные воды значительно обогащаются ураном — до  $n \cdot 10^{-3}$  и реже  $n \cdot 10^{-2}$  г/л. Наблюдается некоторое увеличение содержания  $SO_4^{2-}$ , Ca и  $CO_2$  в водах зоны пятнистой лимонитизации по сравнению с водами из неокисленных руд, хотя в общем химический состав, так же как и их pH, мало чем различается. Концентрации водорода мало изменяются, pH остается в пределах 7—8. Только на некоторых участках, в местах повышенного содержания сульфидов при низком количестве карбонатов, окисление руд сопровождается понижением pH до 5,5—6, реже до 4,4 (см. табл. 1, пример 24).

#### ФОРМИРОВАНИЕ ПОДЗОНЫ СПЛОШНОЙ ЛИМОНИТИЗАЦИИ

Когда окисление песков достигает той степени, что сульфиды и карбонаты железа в них полностью окислены, но обуглившиеся растительные остатки или битумы сохраняются, концентрация урана в пропластках песка обычно не превышает забалансовых значений. Содержание урана в глинах, контактирующих с окисленными песками, изменяется в пределах промышленных значений. Уран на этой стадии окисления песков концентрируется в растительных остатках, лимонитизированных конкрециях, образованных по железистому карбонату и пириту, в фосфоритовых стяжениях, обломках костных остатков и в меньших количествах в глинистом цементе.

И, наконец, когда полностью окисляются обуглившийся растительный детрит и битум, в песчаных и глинистых пропластках содержание урана варьирует от забалансовых до фоновых концентраций. Уран в рудоносных породах этой стадии окисления находится в сорбированном состоянии в глинистых минералах, лимоните, фосфоритах. Реже отмечаются скопления фосфатов или силикатов уранила.

Характер связи урана с глинистым материалом зависит от стадии окисления пропластков песка и глин (рис. 5). Нижний пропласток песка слабо затронут окислением. Сульфиды полностью сохраняются, лишь на некоторых кристаллах наблюдаются слабые налеты гидроокислов железа. В глинистой фракции (проба 320) содержится урана меньше, чем в пробе в целом, так как большая доля урана в песках находится в виде урановых черной, покры-

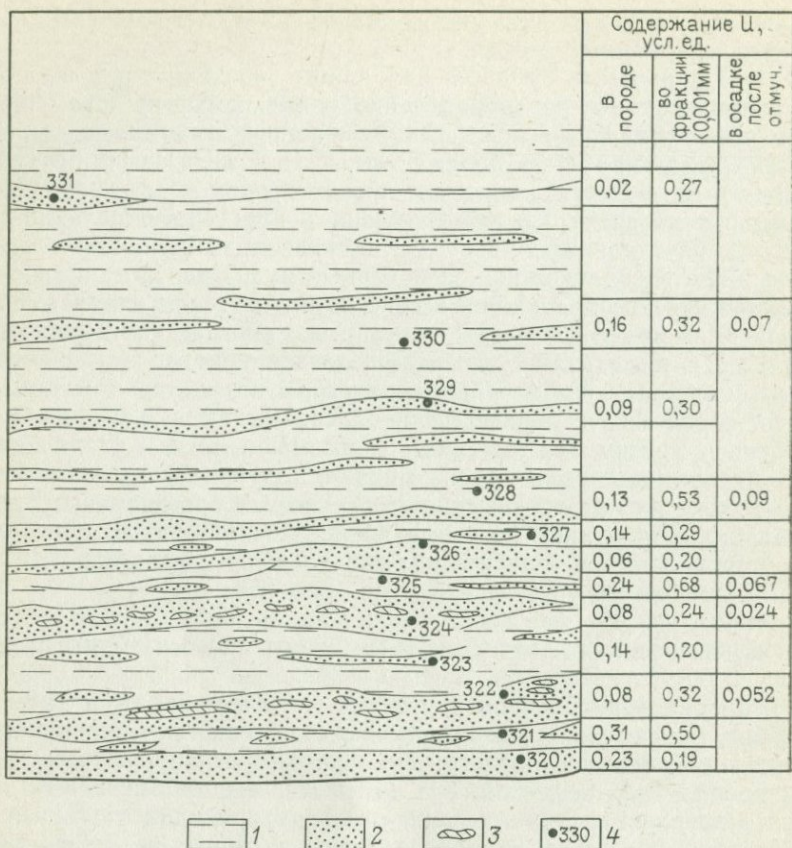


Рис. 5. Характер изменения концентраций урана в породе, ее глинистой фракции и в осадке после отмучивания в зависимости от их степени окисления, увеличивающейся снизу вверх.

1 — глина; 2 — песок; 3 — линзы глин; 4 — место отбора и номера пробы

вающих тонкими пленками терригенные минералы, а меньшая его доля сорбирована глинами.

В вышерасположенных пропластках песка (пробы 324, 326, 329), относящихся к более поздней стадии окисления, глинистые фракции обогащены ураном более чем в три раза по сравнению с общим содержанием металла в пробе. В них увеличиваются также концентрации урана по сравнению с содержанием его в глинистой фракции из малоокисленных песков. В сильно окисленных песках (проба 331) отмечается самое низкое содержание урана, а в их глинистой фракции наблюдается более чем 13-кратное обогащение ураном по сравнению со средним содержанием его в пробе и, что особенно интересно, оно в полтора раза выше концентрации урана в глинистой фракции неокисленных песков (проба 320). Следовательно, в окисленных песках подавляющая масса урана находится

в глинистом цементе, а меньшая связана с другими минералами песков. Во время окисления песчаных прослоев при общем выносе урана из песков наблюдается обогащение их глинистого цемента, что связано, по-видимому, с сорбцией уранила глинистыми минералами. При этом высокие содержания урана в глинистом цементе сохраняются даже в сильно окисленных песках с низким общим содержанием урана. В глинистых пропластках это явление, хотя и менее контрастно, но также отчетливо проявлено. В малоокисленных образцах коллоидные фракции обогащены ураном почти в полтора раза по сравнению с общим его содержанием в пробах 321, 323, а в окисленных — в 2—4 раза (пробы 330, 328, 327, 325).

При окислении урановых руд, содержащих повышенное количество сульфидов и апатита, наряду с вышеописанным перераспределением урана образуются натроотенит, реже водородный отенит. Лимонитизированные участки подобных рудных тел обедняются ураном не так интенсивно, как при изменении рудных тел, обедненных дисульфидами либо апатитом (см. табл. 1 и 10). Окисление руд, отдельные блоки которых характеризуются повышенным содержанием пирита (пример 24), сопровождается понижением рН вод до 4,4, растворением апатита и формированием натроотенитовых руд, в то время как на соседних участках, где окислялись руды, бедные пиритом, лимонитизированные пески лишены уранового оруденения.

На других изучавшихся месторождениях (примеры 23, 25, и 26) не происходило образование оруденения с фосфатами уранила. Очевидно, неокисленные породы этих месторождений содержат низкие концентрации либо пирита, либо апатита по сравнению с рудоносными породами примера 24, в которых формировались руды с натроотенитом и реже с водородным отенитом. Только в примерах 26 и 25 (см. табл. 10) содержание пирита превышает концентрации его в рудах примера 24. Но в первом случае характерны более низкие содержания фосфора.

Исключительно редко на месторождениях этого типа отмечают уранофановые руды. Уранофан развит в краевых частях подзоны сплошной лимонитизации и приурочен к слабосцементированным пескам с кальцитовым цементом.

Редкое образование уранофана при окислении руд этого типа объясняется, по-видимому, низкими содержаниями в них сульфидов и кальция — основного поставщика кальция в подземные воды. В связи с этим подземные воды данного типа месторождений, регионально обогащенные натрием, не поставляют необходимого количества кальция и других крупных катионов для фиксации уранилсиликатных ионов (подробнее см. гл. 1 и 2). Содержание кремния в этих водах тоже очень низкое. Поэтому окисление руд при низком содержании фиксаторов урана практически приводит к полному выщелачиванию его из окисленных песков, где сохраняются лишь радиоэлементы, менее подвижные в таких условиях. Окисленные пески, расположенные перед черниевыми рудами, всегда обладают высокими значениями  $I_0/U$  и  $Ra/U$ .

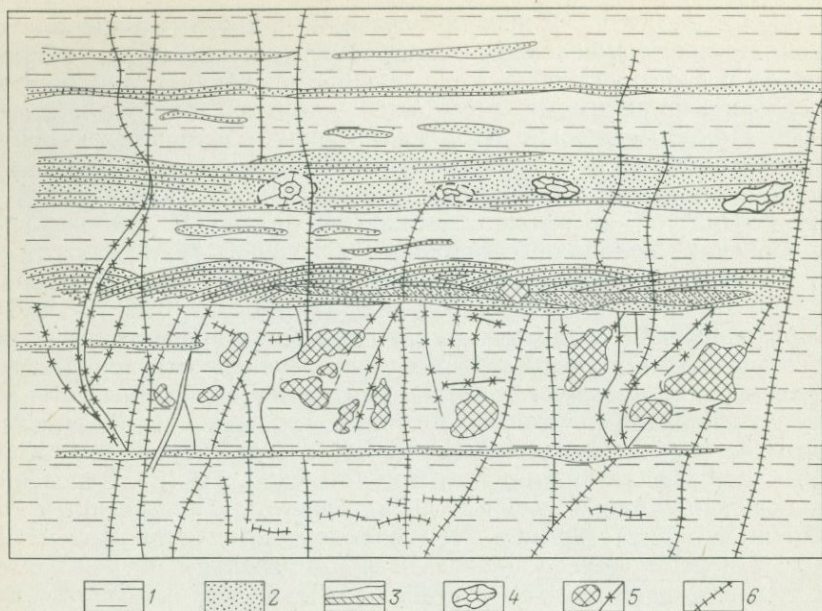


Рис. 6. Распределение натроонита в глинистых отложениях.

1 — серые глины; 2 — лимонитизированные пески; 3 — слоистость в песках; 4 — кварцевые лимонитизированные жёды; 5 — места скопления натроонита; 6 — лимонитизированные трещины

В заключение остановимся на причине образования натроонита в перекрывающих рудные тела глинах и окисленного оруденения в четвертичных отложениях. В некоторых случаях в глинах, перекрывающих рудные тела, залегающие на небольших глубинах от поверхности (10—15 м), отмечались скопления натроонита, которые приурочены к участкам развития мелких тектонических трещин. Они распространяются по вертикали от черниowego оруденения, залегающего в нижерасположенном стратиграфическом горизонте, на расстоянии не более 8—10 м. Иногда выделения натроонита приурочены к самим тектоническим трещинам. Однако чаще натроонит развит в глинах и песках вблизи тектонических трещин (рис. 6) и находится в тесной ассоциации с лимонитом и окислами марганца. Иногда тектонические трещины выполнены кварцевыми просечками, которые наблюдались только в перекрывающих рудные тела глинах, на глубину они выклиниваются. В нижерасположенном песчаном рудоносном горизонте с урановыми чернями кварцевые образования не встречаются, хотя трещины, по которым они выделяются, прослеживаются глубже. Окварцевание не отмечалось в четвертичных отложениях, следовательно, кварцевые просечки образовались до четвертичного периода. Образование просечек и жёд кварца в перекрывающем рудные тела

горизонте происходило из растворов, поступающих по тектоническим трещинам снизу. Эти растворы могли быть или холодными — щелочными, или теплыми, почти нейтральными. Такие воды были обогащены кремнием и, просачиваясь через рудоносные горизонты, они локально обогащались ураном. И первые, и вторые воды в регионе отмечаются.

## ОКИСЛЕННОЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ

Приповерхностные рудные тела того же типа, что и калькреды Австралии, но с иным составом минералов уранила широко распространены в северной части месторождения (см. пример 24, табл. 1 и 10), примыкающей к палеозойскому гранитному массиву. Рудные тела залегают выше уровня грунтовых вод на глубине 1—3 м от поверхности в четвертичных отложениях, концентрируясь в основании делювия и пролювия, иногда захватывая верхнюю часть сильно карбонатизированных отложений (калькреды).

Четвертичные суглинки сильно загипсованы и карбонатизированы, урановые минералы в них выделяются в виде глазков и мелких линз размером от нескольких миллиметров до 3 см. Глазки и линзы представляют собой мелкозернистые рыхлые массы, пропитанные землистыми силикатами и карбонатами уранила. В тех местах, где мощность оруденелых суглинков наибольшая, они слабо огипсованы. Полосы сильно огипсованных суглинков здесь располагаются выше рудной минерализации. По мере уменьшения мощности четвертичных отложений рудный горизонт постепенно пространственно совмещается с полосами огипсованных суглинков. Сначала огипсование захватывает верхнюю часть оруденения, затем оно опускается глубже, и при небольшой мощности четвертичных отложений рудные суглинки оказываются полностью загипсованными. При этом процесс огипсования сопровождается выносом урана. Под микроскопом наблюдается замещение урановых минералов гипсом.

Таким образом, связь оруденения с огипсованием наблюдается не повсеместно и в ряде случаев объясняется пространственным совмещением разновозрастных образований. Это подтверждается также и результатами химических анализов проб, взятых по профилям через разрез четвертичных отложений. Какой-либо четкой связи концентрации урана с содержанием кальция, магния, марганца или железа установить не удается. Пробы, обогащенные  $\text{SO}_4^{2-}$ , обычно резко обеднены ураном. В участках, где огипсование проявилось наиболее интенсивно, уран был выщелочен из загипсованных участков до забалансовых концентраций.

Часто в подошве четвертичных отложений наблюдаются рудные линзы гравелитов с карбонатным цементом. В целом на площади месторождения карбонатные породы (калькреды) широко распространены и всюду приурочены к подошве четвертичных отложений, но оруденелые они только в приконтактной полосе с гранитами.

Урановые минералы, представленные карбонатом уранила типа либигита и силикатами уранила, в калькретах выделяются по трещинам, пустоткам и в кавернах. Однако наибольшее скопление их отмечается в суглинках, где они образуют полосу, окрашенную в желтый цвет и следующую по кровле калькретов.

Таким образом, судя по характеру распределения уранового оруденения в четвертичных суглинках и по положению его относительно чернивого оруденения в рудоносном горизонте, можно говорить, что это оруденение непосредственно не связано с процессами окисления черниевых руд, залегающих в рудоносном горизонте. Отношение урановой минерализации, огипсования и карбонатизации показывает, что рудные тела в четвертичных суглинках образовались ранее загипсования пород, но позже их карбонатизации, так как урановая минерализация лишь частично захватывает калькреты, располагаясь в их кровле и проникая внутрь лишь по отдельным порам и трещинам. По соотношению радиоактивных элементов возраст оруденения изменяется от 40 до 230 тыс. лет. Следовательно, карбонатизация суглинков происходила ранее 230 тыс. лет, а загипсование их позже 40 тыс. лет.

## ОСОБЕННОСТИ ГИПЕРГЕННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

В работах С. С. Смирнова [1936 г.; 1951] и Ф. В. Чухрова [1950; 1955 г.] показано, что в зоне окисления различные горизонты сульфидных месторождений находятся на разных стадиях развития. Обычно чем выше данный горизонт, тем в более поздней стадии гипергенного изменения он находится по сравнению с более глубокими участками. Кроме того, ниже зоны окисления на многих месторождениях и, в частности, на сульфидных и урановых, часто проявляется хорошо выраженная богатая зона цементации — регенерации коффинита, нингионита, лермонтовита, настурана и, возможно, молибдатов четырехвалентного урана (для урановых месторождений), которые иногда образуют крупные промышленные скопления и за счет низких первичных концентраций урана.

Изучению процессов гипергенеза рудных месторождений посвящена обширная литература. Однако большинство работ носит минералогическую направленность, и лишь относительно небольшое количество их посвящено рассмотрению пространственного распределения минеральных ассоциаций и оценки, хотя бы с качественной стороны, масштабов гипергенной перегруппировки элементов в разрезах. Ниже дается краткий обзор лишь работ, в которых приводится гипергенная зональность или имеются указания на положение подзон выщелачивания или разубоживания и подзон обогащения металлами.

В. А. Обручев [Образование гор и рудных месторождений, 1932 г.] устанавливает следующие подзоны: полного окисления, полного выщелачивания и окисного обогащения.

С. С. Смирнов [1936 г.; 1951] пришел к выводу, что обычно гипергенная зональность на сульфидных месторождениях выражена слабо. Четко проявляется лишь самая верхняя приповерхностная часть. Менее ясно выделяется богатый нижний горизонт, составляющий переход от зоны окисления к сульфидным рудам. Еще реже в пределах зон окисления развивается промежуточный горизонт резко выщелоченных пород. И только как исключение из общего правила в некоторых медных и реже серебряных месторождениях можно встретить следующую зональность: поверхностный слой, подзона окисленных руд, подзона окисленных выщелоченных руд, подзона богатых окисленных руд, зона вторичного обогащения сульфидных руд, зона сульфидных гипогенных руд.

На всех колчеданных месторождениях Урала А. А. Амираслановым [1937 г.] выделены (сверху вниз): железная шляпа, или зона полного окисления; подзона кварцевой сыпучки и подзона сульфидной сыпучки (подзона выщелачивания, мощностью в несколько

метров (до 25 по Ф. В. Чухрову, 1964); подзона вторичного сульфидного обогащения, зона первичных сульфидов. Эту зональность подтвердила в 1948 г. Т. Н. Шадлун для колчеданного месторождения Блявы на Южном Урале.

А. В. Королев [1941 г.] на Алмалыкском месторождении медных колчеданов наметил примерно ту же схему зональности вторично измененной части руд (сверху вниз): окисленные руды, окисленные, но убогие выщелоченные руды, подзона вторичного обогащения. По данным Ф. В. Чухрова [1948], проводившего детальные исследования в том же районе, подобный разрез наблюдается только в 69 случаях из 100, в остальных эта схема нарушается. Средняя мощность подзоны выщелачивания на медноколчеданных месторождениях Казахстана составляет 5 м [Кассин Н. Г., 1933 г.]. В. Н. Матвиенко и К. М. Муканов [1968] установили, что зона вторичного сульфидного обогащения в Мугоджарах выражена в виде отдельных разрозненных участков и не устанавливается там, где преимущественно развиты вкрапленные руды. Зона выщелачивания, в которой эти авторы выделяют несколько подзон, располагается между окисленными и вторично обогащенными сульфидными рудами. Ее общая мощность колеблется от 2,5 до 22,5 м. Такую же примерно зональность установили Г. Д. Ганженко и К. М. Муканов [1974 г.] на месторождении Космурун.

На полиметаллических месторождениях Алтая подзоны выщелачивания иногда отмечаются в верхах, в центральной части и в низах зоны окисления [Росляков Н. А. Зоны окисления... , 1970 г.].

В некоторых сводных работах С. А. Вахромеева, В. В. Щербини и др. идеализированная схема зональности, приведенная С. С. Смирновым, дается как общая для зоны гипергенеза рудных месторождений, хотя вышеприведенное показывает, что эта зональность даже на медноколчеданных месторождениях не может считаться типичной. Наиболее закономерной для этих месторождений является зональность, установленная А. А. Амираслановым, а ее вариации связаны с изменением состава первичных руд, историй послерудного геологического развития района месторождения и с другими факторами, разными для каждого конкретного случая.

Интенсивно выщелачивается из зоны окисления молибден. Ф. В. Чухров [1964] на примере Восточно-Коунрадского месторождения в Центральном Казахстане показал, что процесс выветривания молибденита может приводить к почти полному выносу молибдена из верхней части зоны окисления. В. Т. Покалов и В. Г. Орлов [1974] установили прямую линейную связь выноса молибдена со степенью окисленности руд. Однако в литературе отсутствует описание зоны вторичного обогащения (цементации) молибденом, хотя известно накопление его в углях, углисто-глинистых сланцах. На экзогенных урановых месторождениях отложение молибдена в виде иордизита наблюдается в зоне, непосредственно следующей за урановорудной. Повышенное содержание молибдена отмечается в нижней части зоны цементации некоторых гидротермальных месторождений. Возможно, что иордизитовые (фемолитовые) руды

на гидротермальных месторождениях являются также экзогенными, отложившимися в зоне цементации молибдена. Молибден на некоторых свинцово-цинковых месторождениях накапливается в зоне окисления (С. С. Смирнов, 1951).

Выветривание вольфрамитов, по данным Ф. В. Чухрова [1950, 1964], приводит к выносу вольфрама и накоплению на месте вольфрамитовых выделений остаточных окислов железа и марганца.

Перераспределение золота и серебра в зоне гипергенеза часто приводит к образованию вторично обогащенных участков, которые, согласно В. М. Крейтеру, В. В. Аристову и И. С. Волюнскому, наиболее интенсивно проявлены в низах зоны гипергенеза. Ф. В. Чухров [1964] отмечает, что на месторождении Майкаин в Центральном Казахстане наблюдается общее обогащение золотом зоны гипергенеза по сравнению с первичными рудами. Значительную перегруппировку золота и серебра наряду с другими химическими элементами в зоне гипергенеза установили также В. Н. Матвиенко и К. М. Муқанов (1968). Увеличение содержания золота и серебра в нижних частях зоны окисления отмечается и на некоторых сульфидно-урановых месторождениях.

Помимо сульфидных, золотых и редкометальных месторождений, зоны окисления с перераспределением химических элементов отчетливо выражены на многих месторождениях марганца [Бетехтин А. Г., Промышленные марганцевые руды СССР, 1946 г.; Олсмен П., 1958]. Особенно интенсивно выветриваются карбонаты марганца (родохрозит, манганосидерит и др.), достаточно легко окисляются силикаты, в частности родонит. При окислении этих минералов в зоне окисления повышается содержание марганца вследствие выноса  $\text{CO}_2$ , Ca, Mg и  $\text{SiO}_2$ .

Гипергенную зональность на урановых месторождениях за рубежом впервые описал Л. Дюпарк [Duparc L., 1925 г.], который на месторождении Уржейрика в Португалии выделил от поверхности до глубины 15—20 м зону развития урановых слюдок, под ней расположен пояс отсутствия каких-либо урановых минералов; вертикальная мощность его 2—3 м; ниже появляется черносерый минерал (урановая чернь). В. Г. Мелков и Л. Ч. Пухальский [1957] на сульфидно-урановом месторождении выделили сверху вниз: 1) у самой поверхности подзону уранофана и ураносодержащих минералов — гиалита, лимонита и др.; 2) подзону отенита, торбернита, цейнерита и др.; 3) подзону отсутствия минералов урана; 4) подзону остаточных урановых черней и 5) зону цементации.

Позже в отечественной литературе зональность, описанная В. Г. Мелковым, приводится либо как характерная для всех урано-сульфидных месторождений [Щербина В. В. Основы геохимии, 1972 г.], либо как классическая [Тугаринов А. И. Общая геохимия, 1973 г.], хотя уже ранее отмечалось [Минералогические типы зон ..., 1959; Черников А. А., 1962], что она не имеет универсального характера. На ряде урано-сульфидных месторождений вообще не наблюдается какая-либо закономерность в распределении ги-

пергенных урановых минералов, на других — отсутствует зона выщелачивания и последовательность формирования минералов уранила имеет иной порядок.

Для собственно урановых руд характерно стадийное выделение минералов, но заключение Г. С. Грицаенко с соавторами [Минералогические типы зон ..., 1959] о возможности выделения для всех типов зон окисления трех стадий минералообразования (гидроокисно-силикатной, слюдковой и собственно-силикатной) также не подтверждается фактическим материалом. Только при окислении мономинеральных выделений настурана или уранинита в малопроницаемых участках происходит замещение их гидроокислами, а затем силикатами и другими минералами уранила (см. гл. 3). В более проницаемых участках, где осуществляется более интенсивный водообмен и, следовательно, к окисляющимся участкам настурана или уранинита в достаточном количестве поступают такие анионы как  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$  и др., уже на начальных стадиях идет образование не гидроокислов, а других минералов уранила или выщелачивание урана без фиксации его на месте залегания первичных руд. Во всех иных типах урановых руд окисление также происходит без формирования гидроокислов уранила. В урановорудной гипергенной зональности наблюдаются общие черты с зональностью, устанавливаемой для сульфидных и, в частности, для молибденовых руд, но ввиду исключительной подвижности урана и способности его образовывать разнообразные комплексные ионы отмечается больше вариантов ее.

По характеру изменений содержания урана в вертикальном профиле автором выделено три принципиальных типа зон гипергенеза [Черников А. А., 1975].

Между этими принципиальными типами существуют переходные подтипы гипергенной зональности. Кроме того, для урана характерно накопление значительных промышленных концентраций его в отрыве от первоисточника, это в первую очередь концентрации минералов с закисным ураном в рыхлых отложениях, содержащих угли, битумы и другие восстановители урана (VI), а в аридных областях — близповерхностных концентраций шрекингерита, карнотита, реже других ванадатов, а также карбонатов и силикатов уранила. Теоретические типы накоплений химических элементов на геохимических барьерах приводит А. И. Перельман [1977 г.], а геохимические типы концентраций урана в восстановительных экзогенных условиях — В. И. Данчев и Н. П. Стрелянов [1979].

### ПРИМЕРЫ ГИПЕРГЕННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ НА УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

#### МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ОБОГАЩЕННЫМИ ЗОНАМИ ОКИСЛЕНИЯ В ЦЕЛОМ ИЛИ ОТДЕЛЬНЫМИ ЕЕ ГОРИЗОНТАМИ

**Пример I.** Месторождение расположено в аридном районе в предгорной части хребта. Рельеф в районе рудного поля характеризуется спокойными формами. Наивысшая точка выхода рудного

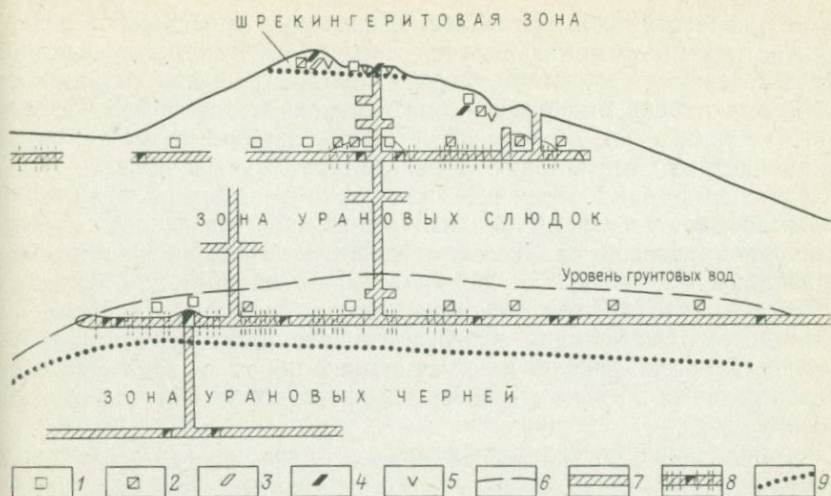


Рис. 7. Схема гипергенной зональности (пример I).

1 — отенит; 2 — торбернит; 3 — шрекингерит; 4 — фосфуранкальцилит; 5 — гипс; 6 — уровень грунтовых вод; 7 — штольня; 8 — другие горные выработки; 9 — границы подзона

тела на поверхность расположена на 200 м выше местного базиса эрозии.

Месторождение залегает в гранодиоритах и приурочено к региональному тектоническому разлому, выполненному мощной (от 2 до 15 м) кварцевой жилой, сопровождаемой зонами дробления гранодиоритов. Во вскрытой части месторождения выделяются три зоны (рис. 7).

Шрекингеритовая зона прослеживается от поверхности до глубины 2—5 м. Из урановых минералов в этой зоне, помимо шрекингерита, в небольших количествах встречаются фосфуранкальцилит, отенит и торбернит. Руды шрекингеритовой зоны характеризуются более высоким содержанием урана по сравнению с содержанием его в других зонах и для них типично колебание отношений  $Ra/U$  от 0,7 до 0,09;  $Io/U$  от 0,8 до 0,3 и  $U^{234}/U^{238}$  от 0,9 до 3,4.

Отенит-торбернитовая зона начинается с 2—5 м от поверхности и прослеживается глубже на десятки метров. Кроме отенита и торбернита в этой зоне широко распространены лимонит, каолинит и гидроокислы марганца. В незначительных количествах встречаются англезит и церуссит. В нижней части зоны горные выработки вскрыли подземные воды. По данным химического анализа, в момент вскрытия горными выработками воды имели слабую минерализацию, не превышающую 0,5 г/л, сульфатно-гидрокарбонатно-кальциево-натриевый состав, слабокислую реакцию ( $pH$  6,5), повышенное количество фосфата ( $PO_4^{3-}$  0,22 мг/л). Мышьяк в водах не обнаружен.

Зона урановых черней начинается непосредственно ниже отенит-торбернитовой (см. рис. 8). Черни постепенно сменя-

ют по разрезу урановые слюдки. Широко распространены в верхней части зоны лимонит, окислы марганца и гипергенный каолинит. Встречаются ковеллин, борнит, иордизит. Часто сохраняются здесь первичные минералы — пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, а также кальцитовые прожилки, содержащие в виде вкраплений настуран и урановую чернь. Для урановых черней отмечается смещение равновесия в сторону преобладания радия и иония. Руды обладают самыми низкими содержаниями урана и меньшими размерами по сравнению с этими параметрами руд верхних горизонтов.

Поскольку в составе первичных руд отсутствуют арсениды, а рудничные воды, окисляя сульфиды, обогащались серной кислотой и выщелачивали фосфор из вмещающих пород, в зоне окисления месторождения широко развиты фосфаты урана и не обнаружены арсенаты.

За рубежом зональность подобного профиля, но несколько отличающаяся по минеральному составу, описана для месторождений района Мэрисвейл, округ Пьют, штат Юта, США (Stugard F. и др., 1952; Константинов М. М. и Куликова Е. Я., 1960).

**Пример II.** Район месторождения представляет собой всхолмленную равнину с невысокими моноклинальными грядами, вытянутыми возвышенностями и эрозионными останцами. Климат района резко континентальный, пустынный. Месторождение расположено в ядре антиклинали, сформировавшейся в альпийское время. Максимальное превышение точки выхода рудного тела на поверхность над местным базисом эрозии достигает 40 м, минимальное 29 м. Рудоносные породы представлены туфами и туфопесчаниками, переслаивающимися с прослоями туфоконгломератов, песчаников и аргиллитов.

В рудный этап выделяются четыре стадии минералообразования: первая карбонатная (доломит, анкерит и реже пирит), настурановая, сульфидная и вторая карбонатная. Основная масса настурана приурочена к доломитовым жилам, реже настуран выполняет мельчайшие трещины в туфогенных породах. Пирит образует тонкую вкрапленность в настуране. В сульфидную стадию образуются мышьяксодержащий пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, реже арсенопирит, миллерит, молибденит и барит. Во вторую карбонатную стадию образовались кальцит II и марказит.

Своеобразна гидрохимическая обстановка месторождения. Подземные воды в районе месторождения характеризуются высокой минерализацией (20 г/л и более) и хлоридно-натриевым составом. На самом месторождении развиты пресные и слабоминерализованные (до 5 г/л) сульфатно-хлоридные, натриево-кальциевые и натриево-магниевые воды, которые прослеживаются на глубину до 160 м от поверхности, где сменяются сначала водами повышенной (до 10 г/л), а затем высокой минерализации (до 20 г/л). Слабоминерализованные воды на месторождении имеют форму столба, ограниченного со всех сторон высокоминерализованными водами, что связано с местным питанием этих вод за

счет просачивания по рудным трещинам атмосферных осадков и свидетельствует об относительно небольшом возрасте их.

Зона окисления месторождения хорошо проявлена до глубины нескольких десятков метров, где широко распространены минералы уранила.

На месторождении установлена вертикальная зональность — выделяется несколько подзон (рис. 8).

Подзона преобладания уранофана прослеживается от поверхности до глубины более 10 м. Основные урановые минералы руд этой подзоны уранофан и  $\beta$ -уранотил. Количество силикатов у поверхности составляет 80% от других минералов урана. Широко распространены в рудах тюямунит, стрелкинит и реже карнотит. В подчиненном количестве отмечаются ураноспиннит, новачекит, натроураноспиннит, натроотенит, торбернит, На-болтвудит, кальцийурсилит, казолит и складовскит. Редко обнаруживаются беккерелит, скупит и в виде реликтов гидронастуран, настуран и урановая чернь. Другие гипергенные минералы представлены лимонитом, гидроокислами марганца, гипсом, каолинитом, кальцитом. Реже встречаются малахит, азурит, тенардит, гиалит, мирабилит; в небольших количествах — реликты сульфидов.

Подзона располагается выше уровня подземных вод и обогащена ураном по сравнению с ниже расположенной подзоной. Особенно интенсивно обогащены ураном делювиальные отложения. Среднее содержание урана в делювии в несколько раз превышает среднее содержание его в коренных породах.

Подзона смешанных руд. Ниже на глубину нескольких десятков метров количество силикатов и ванадатов в рудах значительно уменьшается, возрастает доля фосфатов и арсенатов по сравнению с силикатами и ванадатами уранила. Общее содержание минералов уранила в рудах с глубиной уменьшается. Наиболее широко распространены в этой подзоне урановые черни, гидронастуран, ураноспиннит, цейнерит, натроураноспиннит, уранофан. Реже отмечаются  $\beta$ -уранотил, тюямунит, новачекит, торбернит, трегерит. Редкими являются беккерелит, скупит, отенит, карнотит, складовскит. Широко развиты здесь лимониты, гидроокислы марганца. Реже встречаются каолинит, малахит, азурит, плумбоярозит, кальцит, гипс, тенардит, мирабилит. Довольно распространены сульфиды.

Большая часть подзоны расположена ниже уровня подземных вод и ниже местного базиса эрозии. Воды в пределах рудных тел характеризуются слабо кислой или близкой к нейтральной реакцией (рН 5,8—7,8), высоким окислительным потенциалом (от +300 до +200 мВ) и высоким содержанием урана (до  $n \cdot 10^{-2}$  г/л).

Подзона преобладания регенерированных урановых черней (зона цементации) характеризуется значительной сохранностью настурана и широким развитием регенерированной урановой черни. Отмечаются также вторичные сульфиды: мельниковит, пирит, халькозин, ковеллин. Урановая чернь образует узорчатые налеты по трещинам отдельности в породах

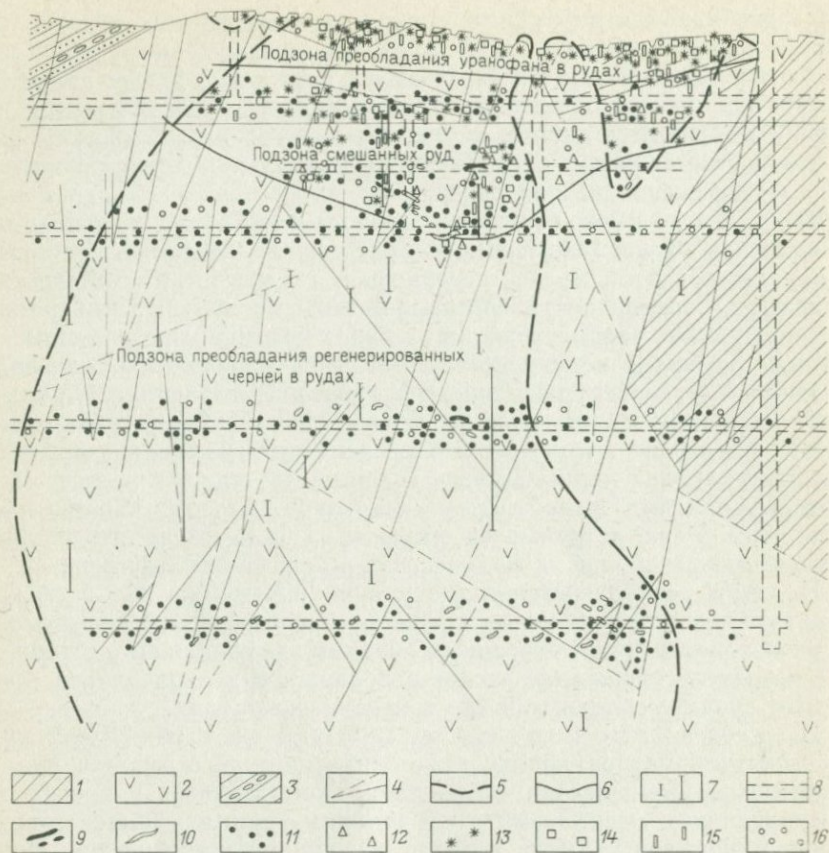


Рис. 8. Гипергенная зональность (пример II).

1 — аргиллиты; 2 — туфы; 3 — туфопесчаники, конгломераты; 4 — тектонические трещины; 5 — контуры кондиционного оруденения; 6 — контуры минералогических подзон; 7 — скважины; 8 — горные выработки; 9 — гидронастуран; 10 — настуран; 11 — урановая чернь; 12 — гидроокислы уранила; 13 — силикаты уранила; 14 — арсенаты и фосфаты уранила; 15 — ванадаты уранила; 16 — лимонит

или пропитывает глинистый материал. Она часто образует своеобразные ассоциации с лимонитом. Участки выделения черной перемежаются с участками лимонитизации породы, между которыми почти всегда прослеживается очень тонкая полоса осветленных пород.

Зона преобладания настурана начинается ниже зоны цементации и прослеживается на всю глубину вскрытия месторождения. В рудах преобладает настуран над регенерированной урановой чернью. Последняя в основном развита в верхних частях подзоны и прослеживается до средних частей.

Характерной особенностью зоны гипергенеза месторождения является обогащение зоны окисления ураном. Окисленные руды

содержат на 1 м углубки в три раза, а смешанные— в 2,8 раза больше урана по сравнению с черниве-настурановыми рудами. Контрастное явление отмечается при сопоставлении содержаний урана и параметров рудных тел по отдельным горизонтам. Наибольшее среднее содержание урана и большие колебания его концентраций отмечаются у поверхности. Смешанные руды содержат примерно в три раза меньше урана; настуран-черниевые руды характеризуются наименьшим средним содержанием урана при резком колебании максимальных и минимальных величин. В подзоне преобладания регенерированных черней горизонтальная мощность вкрест простираения рудного тела увеличивается почти в три раза по сравнению с настурановыми рудами.

Возрастание содержания урана в приповерхностной части характерно также для урано-флюоритовых месторождений Томас-Рейндж, шт. Юта (США). М. Стаац и Ф. Остеруолд [1958] отмечают, что увеличение содержания урана в рудах приповерхностных горизонтов наблюдается на всех месторождениях этого района, несмотря на то что выходы их на современную поверхность расположены на различных гипсометрических отметках.

Более высокое содержание урана в окисленных рудах по сравнению с черниевыми отмечается также на урано-ванадиевых и некоторых урано-фосфорных месторождениях (см. гл. 3).

#### МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕЗ ЧЕТКО ВЫРАЖЕННЫХ ГОРИЗОНТОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

**Пример III.** Рудное поле, включающее месторождения, а также ряд рудопроявлений, расположено в осевой части хребта в гумидной зоне. Это типичная горно-таежная местность со средневысотным рельефом, с относительными превышениями 150—280 м. Рудное поле расположено в районе развития островной многолетней мерзлоты.

В геологическом плане рудное поле находится на крыле свода — структуры первого порядка. Район сложен почти исключительно интрузивно-метаморфическими породами.

По вещественному составу все рудные тела однотипные и представляют собой брекчированные гидротермальноизмененные породы, сцементированные комплексом жильных и рудных минералов. Главным первичным урановым минералом является настуран, подчиненную роль играет коффинит. В состав жильной рудной массы входят самородный мышьяк, реальгар, аурипигмент, кварц, кальцит, анкерит, пирротин, пирит, молибденит, иордизит. Реже отмечаются халькопирит, сфалерит, блеклая руда, арсенопирит и др.

Зона окисления рудного поля хорошо проявлена, но носит типично трещинный характер. Вертикальная мощность сильно окисленных рудных тел изменяется от нескольких десятков до нескольких сот метров. В распределении минералов урана на месторождении выделяется следующая зональность (сверху

вниз): слюдковая подзона, слюдково-настурановая и настурановая подзоны.

Слюдковая подзона прослеживается непосредственно ниже делювиального слоя до глубины десятков метров. Главными урановыми минералами подзоны являются ураноспинит, новачекит и отенит, реже трёгерит, хейнрихит, торбернит и цейнерит. При этом в канавах до глубины 1—2 м отмечались только арсенаты и фосфаты уранила.

Очень редко по некоторым рудоносным зонам отмечались находки иригинита и умохоита. Широко распространены в описываемой подзоне лимонит, окислы марганца, ярозит, скородит и глинистые минералы. Довольно часто отмечается ферримолибдит. Сульфиды, самородный мышьяк, хлорит — очень редки.

Содержание урана в рудах подзоны крайне неравномерно. Верхние ее части обычно обеднены ураном.

Слюдково-настурановая подзона прослеживается на глубину от нескольких десятков до первых сот метров. В отличие от вышерасположенной подзоны, из урановых минералов здесь широко распространены гидронастуран, настуран, коффинит и урановая чернь. Минералы уранила также представлены главным образом арсенатами — ураноспинитом, новачекитом, цейнеритом, трёгеритом и хейнрихитом. Однако в данной подзоне трёгерит отмечается значительно чаще, нежели в вышерасположенной. Чаще здесь встречается и цейнерит. Реже обнаруживается хейнрихит и не найдены фосфаты уранила. Трёгерит выделяется непосредственно на прожилках и гнездах настурана, находящегося в ассоциации с самородным мышьяком и реальгаром.

Мономинеральные выделения настурана обычно замещаются гидронастураном, а последний — ургитом, минералами типа содинта, арсенатами уранила и уранофаном. В резко подчиненном количестве отмечаются в данной подзоне иригинит и умохоит. Другие окисленные минералы представлены лимонитом, окислами марганца, скородитом, ярозитом, глинистыми минералами, довольно часто отмечается ферримолибдит.

Для этой подзоны характерно крайне неравномерное развитие окислительных процессов. Довольно часто в верхней части зоны встречаются в плотных участках слабо окисленные или совсем не окисленные руды со всеми минералами гидротермальной стадии. В то же время вдоль мощных тектонических нарушений отмечаются зоны лимонитизации, в которых широко распространены минералы уранила на глубине 350—400 м от поверхности.

Характерно и очень неоднородное распределение оруденения в вертикальном разрезе. По результатам равновесия между ураном и радиогенным свинцом в пределах этой подзоны выделяются участки интенсивного выноса урана вертикальной мощностью в несколько десятков метров. Они расположены на разных глубинах от поверхности, но всюду в пределах окисленных руд. Заметных изменений в содержании урана не обнаружива-

ется в промороженных участках зоны окисления. Интервалы выноса урана разделены участками его накопления.

Настурановая зона прослеживается ниже зоны окисления на всю глубину вскрытия месторождений. Руды данной зоны характеризуются равновесным или близким к равновесию состоянием между ураном и радиогенным свинцом.

**Пример IV.** Месторождение расположено в гумидном среднегорном районе со сглаженными формами рельефа. Выходы рудных тел на современную поверхность установлены на отметках 300—350 м выше местного базиса эрозии. Рудное поле месторождения занимает центральную часть гранитоидного массива мезозойского возраста, прорывающего протерозойские метаморфические толщи.

Ввиду интенсивно проявленного процесса гипергенеза во вскрытой части месторождения на глубину  $>650$  м от поверхности гидротермальные ураново-рудные жилы сохранились лишь в реликтах. Они представлены апатитовыми, кварц-коффинит-настурановыми и настуран-цеолитовыми прожилками и метасоматитами. Апатитовые прожилки сложены главным образом франколитом (карбонатапатитом) с переменным и подчиненным количеством кварца, глинистых минералов, кальцита и настурана. В апатитовых прожилках, отобранных из поверхностных горных выработок (каналы, неглубокие шурфы и траншеи), помимо карбонатапатита встречаются отенит, сабугалит, лимонит, окислы марганца и кальцит. Кварц-настуран-коффинитовые прожилки сложены главным образом кварцем, настураном и коффинитом, реже в них отмечается монтмориллонит. Настуран-цеолитовые прожилки также образованы в основном минералами, давшими названия прожилкам.

Настуран-цеолитовые прожилки (и метасоматиты) на месторождении были, очевидно, широко распространены, однако ввиду интенсивного проявления окислительных процессов настуран в них практически полностью замещен минералами уранила и в большинстве случаев на месте его залегания мы встречаем только гуммитовые прожилки, сложенные силикатами и фосфатами уранила с реликтами гидроокислов уранила, иногда гидронастурана и настурана. Настуран-цеолитовые минеральные ассоциации отлагались, по-видимому, значительно позже формирования кварц-настуран-коффинитовых и апатитовых жил и прожилков. Об этом свидетельствует тот факт, что цеолит-монтмориллонит-кремнистые образования в рудных телах цементируют обломки всех жил, в том числе кварц-настуран-коффинитовых и апатитовых.

Абсолютный возраст апатитовых и кварц-настуран-коффинитовых прожилков близок к 150 млн. лет, так как пробы, отобранные в интервалах их распространения, характеризуются при расчете на 150 млн. лет почти равновесным соотношением между ураном и радиогенной добавкой  $\text{Pb}^{206}$ . В то же время пробы руды, отобранные в интервалах развития настуран-цеолит-монтморил-

лонитовых и цеолитовых прожилков и метасоматитов с минералами уранила характеризуются резким избытком урана по отношению к имеющейся в пробе радиогенной добавке  $Pb^{206}$ , иногда в 10 и больше раз, следовательно, возраст их значительно более молодой, чем 150 млн. лет. Масс-спектрометрический анализ изотопов свинца для определения абсолютного возраста урановой минерализации произведен в лаборатории В. И. Малышева для шести образцов.

На основании их устанавливается, что урановорудный этап на месторождении проходил не менее чем в две стадии. Первая связана с формированием кварц-настуран-коффинитовых и, возможно, урансодержащих апатитовых жил с абсолютным возрастом около 150 млн. лет, а вторая — с формированием настуран-цеолит-монтмориллонитовых прожилков и метасоматитов с абсолютным возрастом 23 млн. лет.

Разрыв более чем в 100 млн. лет между первой и второй гидротермальными урановорудными стадиями характерен также для других месторождений [Долежел М., 1975 г.; Бойцов В. Е., Легнерски Я., 1977 г.], которые, очевидно, относятся к тому же генетическому типу оруденения, что и описываемое месторождение.

Зона окисления на месторождении ярко выражена и характеризуется большой глубиной развития — более 650 м по вертикали. Развитию глубокой зоны окисления благоприятствовали следующие факторы:

1) в составе первичных руд, как и вмещающих пород, было мало сульфидов и других минералов, содержащих в закисном состоянии элементы переменной валентности, которые поглощают свободный кислород, растворенный в подземных водах;

2) урановые руды месторождения подверглись сильному пострудному дроблению;

3) в составе руд и боковых пород основным цементирующим материалом являются цеолиты, кристаллическое строение которых и характер выделения — сноповидные агрегаты и беспорядочно ориентированные скопления удлиненных пластинок — создавали благоприятные условия для высокой водопроницаемости рудных тел и боковых пород;

4) месторождение расположено в среднегорном районе со средней стадией морфогенеза рельефа. Это способствовало созданию большой скорости водообмена и транспортировке свободного растворенного кислорода подземных вод в течение длительного времени в глубокие горизонты гидродинамического профиля;

5) приуроченность рудных тел к протяженным \*линейно-вытянутым структурам, благоприятным для глубокого транзита подземных вод.

Урановые минералы в рудах представлены главным образом β-уранитом, отенитом, сабугалитом и уранофаном. В виде реликтов встречены гидроокислы ближе не определенного состава и уже упомянутые настуран, коффинит и гидронастуран. Уран, кроме того, в значительных количествах сорбирован цеолитами, монтмориллонитом, лимонитом, окислами марганца и апатитом.

В распределении урансодержащих и урановых минералов наблюдается отчетливая вертикальная зональность. В почвенном слое, делювиальных отложениях и в самых верхних частях коренных пород на глубину 0,5—2,5 м уран интенсивно выщелочен, поэтому урановые минералы в интервале глубин 0,5—2,5 м от дневной поверхности отсутствуют. Однако уран в количестве от 0,001 до 0,1% находится в лимоните, окислах марганца, цеолите, монтмориллоните, апатите. На выходах рудных тел наблюдается повышенное содержание  $Pb^{206}$ , но оно меньше его содержания в рудных телах, и только на глубине 1,5—2 м абсолютная величина его примерно соответствует величине  $\Delta Pb^{206}$  в рудном теле, подсеченном скважинами (рис. 9).

В пределах рудных тел около поверхности  $\Delta Pb^{206}$  находится в недостатке, тогда как в стороне от рудных тел, в ореоле рассеяния урана при постепенном уменьшении абсолютной величины  $\Delta Pb^{206}$  по мере удаления от рудных тел, она находится в избытке к наличному  $U^{238}$ , что связано с предпочтительной миграцией из рудных тел промежуточных продуктов радиоактивного распада (Rn, Ra и др.) по сравнению с U.

С глубины 0,5—2,5 до 50 м от поверхности распространены отенит и сабугалит, причем около поверхности до глубины 5, реже 10 м часто отмечаются их темно-зеленые разности, содержащие настуран и апатит. Силикаты уранила у поверхности встречаются в реликтах, а глубже 50 м они являются практически единственными представителями минералов урана. Очень редки были находки здесь коффинита, настурана и урановых черней. Широкое распространение силикатов уранила объясняется тем, что первичный состав руд месторождения был собственно урановый. Поэтому процесс окисления руд протекал в нейтральной или слабощелочной среде, в которой формируются силикаты уранила. Слабокислая обстановка создавалась только около поверхности, где просачивались подпочвенные кислые (рН 5—6,5) воды, обогащенные органическими кислотами. В кислых водах приобретает подвижность фосфор, что ведет к формированию отенита и сабугалита. В заболоченных участках подпочвенные воды приобретают к тому же сильно восстановительный характер, поэтому, просачиваясь через окисленные руды, они частично восстанавливают уран в отените и сабугалите, реже в уранофане и  $\beta$ -уранофаниле.

Хотя зона окисления месторождения имеет интенсивную проработку и большую глубину развития (более 650 м), гипергенной миграции урана на значительные расстояния от первоисточника, по-видимому, не было. В пределах рудных тел встречаются урансодержащие апатитовые и достаточно часто гуммитовые прожилки, реликты настурана, коффинита и урановые черни. Наличие этих минералов свидетельствует о том, что гипергенное переотложение урана происходило на небольших расстояниях (десятки метров) от первоисточника. Каких-либо четких горизонтов гидротермального или гипергенного выщелачивания урана на мес-

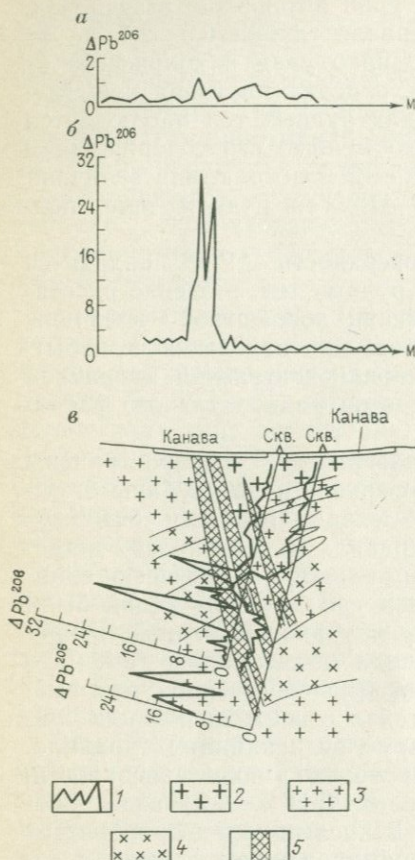


Рис. 9. Характер изменения содержания радиогенной добавки свинца  $\Delta Pb^{206}$  в разрезе (пример IV).

а — коренные породы непосредственно ниже почвенного слоя, б — по дну канавы, в — по скважинам.

1 — изменение величины  $\Delta Pb^{206}$ ; 2 — крупнозернистые граниты; 3 — мелкозернистые граниты; 4 — гранодиориты; 5 — рудные тела с балансовым содержанием урана

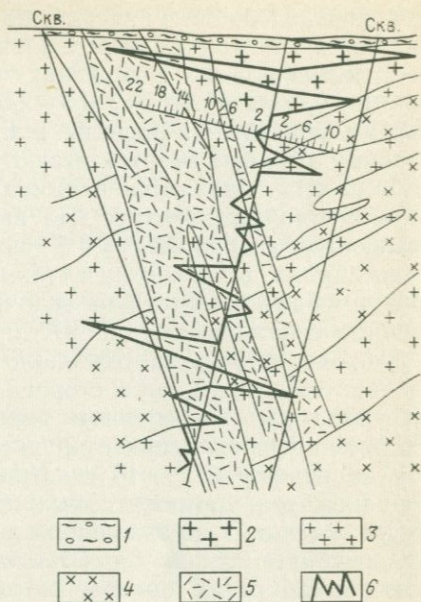


Рис. 10. Характер изменения отношений аналитически определенного урана к урану, рассчитанному на радиогенную добавку свинца, в разрезе (пример IV).

Вправо — относительные величины недостатка; влево — величины превышения аналитически определенного урана над ураном, рассчитанным на  $\Delta Pb^{206}$ .

1 — делювиальные отложения; 2 — крупнозернистые граниты; 3 — мелкозернистые граниты; 4 — гранодиориты; 5 — тектоническая зона; 6 — кривая изменения отношения аналитически определенного урана к урану, рассчитанному на радиогенную добавку свинца в пробе

торожении не установлено. Это положение подкрепляется и результатами изучения изотопного состава свинца в рудах месторождения (рис. 10).

При расчете на возраст оруденения первой стадии (150 млн. лет) наибольшее суммарное гипергенное и второе гидротермальное перераспределение урана наблюдается по пробам, отобранным в приповерхностных горных выработках, где встречены интервалы с 10—25-кратным вторичным обеднением ураном. Однако интервалы выщелачивания имеют небольшие размеры (не более

десятков метров). Они по вертикали и по простиранию рудного тела сменяются участками гипергенного обогащения металлом. Коэффициенты привноса и выноса урана примерно соизмеримы. С глубиной интенсивность вторичного перераспределения уменьшается и редко достигает двадцатикратной величины. Чаще в рудных телах отмечается вторичное обогащение, хотя пятикратное обеднение ураном встречено на глубине 500 м от современной поверхности.

На некоторых месторождениях этого типа наблюдаются приповерхностные горизонты вертикальной мощности до 200 м, в которых отмечается гипергенное выщелачивание урана из трещиноватых вмещающих пород. В таких случаях наиболее крупные полигенные рудные тела располагаются вдоль нижней границы горизонта выщелачивания урана, но все в пределах зоны окисления.

#### МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ВЫЩЕЛОЧЕННЫМИ ЗОНАМИ ОКИСЛЕНИЯ

**Пример V.** Месторождение расположено в среднегорном районе с резкоконтинентальным полупустынным климатом. Рудное поле этого месторождения связано с массивом гранитоидов, которые секутся серией разновозрастных даек и тектонических трещин.

На площади рудного поля широко развиты послерудные нарушения. Они оказали большое влияние на гипергенное перераспределение урана. В рудном поле известно большое число минерализованных тектонических зон.

Естественный уровень грунтовых вод располагается на глубине 30—40 м. Трещинно-грунтовые воды большинства рудных зон сильно отличаются по химическому составу от безрудных участков. Они имеют сульфатный состав и минерализацию до 1,5 г/л. Воды безрудных участков и некоторых малосульфидных жил характеризуются сульфатно-гидрокарбонатным и гидрокарбонатным составом, минерализация их понижается до 370 мг/л. Состав вод в катионной части смешанный, кальциево-натриевый, с переменным соотношением кальция и натрия. Реакция вод, как правило, нейтральная или слабощелочная, и лишь в низах подзоны просачивания встречаются слабокислые воды с рН 5—6 и очень редко кислые, с рН до 2.

Воды, циркулирующие в пределах различных тектонических зон, отличаются содержанием кислорода, что связано с различным обогащением руд сульфидами. Наиболее богаты кислородом и большую мощность развития имеют воды жильной системы, где меньше всего сульфидов.

Зона гипергенеза рудного поля хорошо проявлена. Минералы уранила по разным системам жил прослежены на глубины от нескольких десятков до 100 м и более. При этом в одних случаях зона окисления имеет богатое разнообразие минеральных видов. В других — минералы уранила практически отсутствуют. В зависимости от проницаемости рудных тел, количествен-

ного соотношения дисульфидов и карбонатов, а также количества арсенидов в первом типе зон гипергенеза можно выделить два подтипа: 1) промышленные окисленные руды сменяются на глубину промышленными, более богатыми рудами зоны цементации; 2) забалансовые по содержанию урана зоны окисления сменяются на глубину богатыми рудами зоны цементации. При этом гипогенные урановые минералы в обоих типах зон гипергенеза имеют резко подчиненную роль, а на глубину урановая минерализация выклинивается, и собственно гипогенные урановые руды большим числом горных выработок не обнаружены.

Из минералов уранила в зоне окисления рудного поля преобладают фосфаты и арсенаты. При этом в различных минерализованных системах жил количество фосфатов и арсенатов зависит от количества арсенидов в неокисленных рудах. В системе жил, характеризующейся отсутствием арсенидов, развиты главным образом фосфаты уранила типа отенита, которые только около поверхности замещаются фосфуранкальцилитом, болтвудитом и уранофаном. В системе жил, неокисленные руды которой значительно обогащены арсенидами, отмечаются только арсенаты: цейнерит, метацейнерит, ураноспинит, водородный ураноспинит и трёгерит. В тектонических трещинах системы жил, содержащей арсенопирит примерно в равных количествах с пиритом, арсенаты уранила — цейнерит, водородный ураноспинит и трёгерит — резко преобладают над фосфатами уранила. И, наконец, в тектонических трещинах характеризующихся меньшим количеством арсенопирита и блеклых руд по сравнению с дисульфидами, в окисленных рудах широко развиты как фосфаты, так и арсенаты уранила.

Ниже зоны окисления по всем минерализованным трещинам почти на всю глубину вскрытия месторождения прослеживается зона черниевого оруденения (зона цементации), в которой можно выделить по многим системам жил подзоны (сверху вниз): 1) урано-медного обогащения; 2) собственно уранового обогащения, в которой в повышенных количествах по некоторым трещинам отмечается молибден. Поперечная мощность черниевых рудных тел значительно превышает мощность эндогенных неурановых жил, слагающих рудоносную зону (часто в 20—40 раз). Урановые черни, содержащие окисную (настурановую) и силикатную (коффинитовую) фазы — наиболее распространенное урановое вещество, образуют рыхлые темно-серые и серые корочки, налеты и пленки по трещинам, секущим жильные тела и гидротермально измененные породы. Они образуют тесную смесь с глинистыми минералами, ковеллином, халькозином, реже пиритом. Широко распространена пятнистая перемежаемость черней и лимонитов. В рудных зонах на нижних горизонтах распространен иордизит, количество которого увеличивается с выклиниванием уранового оруденения на глубине.

**Пример VI.** Рудное поле расположено в предгорьях южного склона хребта (аридного района) и характеризуется спокойными формами рельефа. Наивысшая точка выхода рудного тела на по-

верхность находится на 180 м выше местного базиса эрозии. На площади рудного поля среди гранитов выделяются крупно- и мелкозернистые, а также порфиридные разности. Все они секутся маломощными дайками аплитов и пегматитов.

Урановые рудные тела месторождения располагаются в пределах контуров грейзенизации пород. Из рудных минералов чаще всего отмечается пирит, реже халькопирит, арсенопирит, сфалерит и др. Кроме того, встречаются жилы и прожилки кварц-сульфидного состава, кварц-молибденитовые гнезда, флюорит-настурановые, кальцит-флюоритовые и настурановые прожилки. В зоне окисления этого месторождения широко распространены арсенаты уранила и совсем отсутствуют фосфаты.

В распределении минералов урана отмечается следующая зональность:

1. До глубины 0,5—1 м от поверхности урановые минералы или отсутствуют, или представлены в основном минералами типа арсенуранилита. В незначительном количестве здесь встречаются люминесцирующий гялит, а также урановые слюдки — метцейнерит, ураноспинит и новачекит. Широко распространены лимонит, окислы марганца и геарксутит, редко сульфиды.

2. Слюдковая подзона расположена ниже описанной. В ней прослеживаются арсенаты уранила, представленные цейнеритом, новачекитом и ураноспинитом. Широко развиты гидроокислы железа и марганца, геарксутит, каолинит и галлуазит, в небольших количествах отмечены также вульфенит, скородит, англезит и бедантит. Сохраняются первичные минералы — сульфиды и арсениды, которые наблюдаются только в плотных окварцованных участках. В слюдковой подзоне отмечаются промышленные руды, но во многих случаях арсенаты уранила развиваются в интервалах забалансовых концентраций урана.

3. Слюдково-черниевая подзона, в которой помимо арсенатов уранила широко развиты урановые черни и реже настуран, располагается ниже (рис. 11). На некотором удалении от грейзенов встречены уранофан и  $\beta$ -уранотил. В верхней части подзоны арсенаты уранила преобладают над чернями, а в нижней, наоборот, они обильных выделений не образуют. Сульфиды и арсениды здесь слабо затронуты окислением.

Ниже, на глубину нескольких сот метров, вскрываются руды, в которых широко распространены урановые черни, хотя отмечается и настуран. Химические анализы этих черней показывают помимо урана в значительных количествах алюминий, кремний, молибден, медь и кальций, что связано с присутствием различных минеральных примесей. Постоянное наличие молибдена и меди в урановых чернях объясняется, по-видимому, осаждением этих элементов совместно с ураном в восстановительных условиях. При этом урановые черни наиболее обогащены медью в основном в верхней части подзоны, а молибденом — в нижней. Низкие содержания свинца так же, как смещение радиоактивного равновесия в соотношениях  $\text{Iu}/\text{U}^{238}$  в сторону урана, говорит за то, что

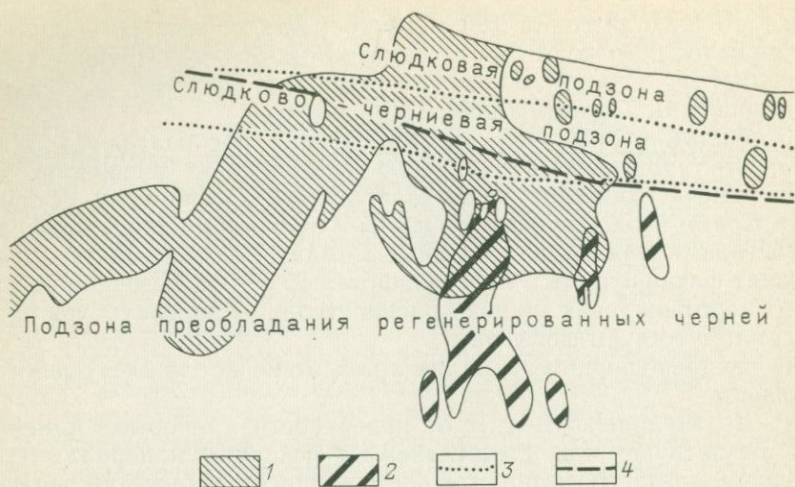


Рис. 11. Схема гипергенной зональности (пример VI).  
1 — рудные тела в грейзенах; 2 — рудные тела в хлоритизированных зонах; 3 — границы подзон; 4 — уровень грунтовых вод

описываемые черни образовались в недавнее геологическое время и являются явно регенерированными. По преобладанию над настураном в рудах они образуют определенный горизонт, названный автором подзоной преобладания регенерированных урановых черней (рис. 11). Руды этого горизонта наиболее богаты по содержанию урана и имеют наибольшие размеры. Ниже данной подзоны выделяется зона преимущественного развития настурана в рудах.

Таким образом, ввиду того что на месторождении первичные руды содержат арсенопирит, зона окисления богата арсенатами уранила. Так как воды, циркулирующие в зоне грейзенизированных гранитов, являются почти нейтральными, слабо минерализованными, бедны фосфором и кремнием, в зоне окисления отсутствуют фосфаты и силикаты уранила. Последние (силикаты уранила) встречаются в рудных жилах, расположенных вне зоны грейзенизированных гранитов, где количество кремния в подземных водах увеличивается до 30—35 мг/л. Зона окисления обеднена ураном, на месторождении отчетливо проявилась зона цементации.

**Пример VII.** Месторождение приурочено к крутому склону горы и расположено в аридном районе, на высоте около 400 м над местным базисом эрозии. Уровень грунтовых вод находится на глубине 40—50 м от поверхности. Стратиграфический разрез вмещающих пород месторождения целиком попадает в вулканогенную серию верхнего палеозоя, представленную туфолавами, светло-серыми альбитофирами и фельзит-порфирами. Породы вулка-

ногенной серии пересекаются дайками фельзитов и диабазовых порфиритов.

В структурном отношении месторождение приурочено к трещинам оперения основной рудоконтролирующей структуры района. В первичных рудах выделено четыре типа прожилков — кварц-галенит-пиритовые, кварц-сульфидные, карбонатно-баритовые и карбонатно-настурановые. В зоне окисления данного месторождения известно около 40 минералов, из которых наиболее распространены минералы урана, железа и меди, реже встречаются минералы свинца, марганца и совсем редко висмута. При этом широко развиты сульфаты железа, меди и иногда свинца. В пределах вскрытой части месторождения выделяются четыре подзоны (сверху вниз).

Подзона урановых слюдок начинается почти от поверхности и прослеживается на глубину до нескольких десятков метров. Ее нижняя граница в общих чертах повторяет рельеф местности. Наиболее распространен в подзоне торбернит, который вблизи поверхности местами замещается отенитом. Отмечается некоторая горизонтальная зональность в распределении гипергенных минералов, связанная с особенностями распределения гипогенных минералов и миграционной способностью свинца, мышьяка, меди в зоне гипергенеза. Так, в пределах рудовмещающего разлома выделяются торбернит, цейнерит и казолит, тогда как в стороне от разлома локализуются торбернит, отенит и водородный отенит. Воды, просачивающиеся в этой зоне, имеют гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевый состав, слабую минерализацию (0,4 г/л) и слабо кислую реакцию (рН 6,1).

Слюдково-черниевая подзона располагается непосредственно ниже первой подзоны. В ее верхней части количество слюдок резко преобладает над чернями, в нижней — наоборот. Вертикальная мощность подзоны изменяется в пределах нескольких десятков метров. В отличие от подзоны слюдок, здесь менее распространен цейнерит и в небольшом количестве обнаружены казолит и настуран. Отенит и водородный отенит, характерные для верхней подзоны, здесь отсутствуют. Интересно, что казолит обычно выделяется непосредственно на урановых чернях, а торбернит наблюдается или по лимонитизированным трещинам, или на корочках казолита. Такой характер распределения минералов свидетельствует о том, что казолит образуется в самом начале процесса окисления сульфидов, когда подземные воды имеют еще почти нейтральную реакцию. Когда воды приобретают кислую реакцию, по мере окисления сульфидов, формируется торбернит. Воды, просачивающиеся через слюdkово-черниевую зону, имеют минерализацию около 2 г/л, сульфатно-кальциевый состав и кислую реакцию (рН 5,5), обогащены фосфором и содержат в значительных количествах тяжелые элементы, такие как медь, цинк, свинец и др.

Черниевая зона находится ниже. Среди встреченных в этой зоне урановых черней можно выделить три разновидности.

К первой относятся черни, образующие налеты на стенках трещин и пустот. Они распространены в местах развития настурана. Вторая разновидность представляет собой рыхлые сажистые массы черного и темно-серого цвета, заполняющие трещинки и мелкие пустоты. Такие черни наиболее широко распространены в выработках нижних горизонтов, менее развиты на средних горизонтах. Третья разновидность черней образует дендритовидные темно-серые и зеленовато-серые налеты, перемежающиеся с лимонитом. Урановые черни второй и третьей разновидностей встречаются не только в зоне дробления рудовмещающего разлома, но и по послерудным трещинам. Радиоактивное равновесие в них резко смещено в сторону преобладания урана. Для этих черней характерна ассоциация с типичными минералами зоны цементации — ковеллином и халькозином, поэтому почти всегда в них обнаруживается медь в количестве от 0,1 до 5—6%. Руды данной зоны характеризуются наиболее высокими содержаниями урана.

**Пример VIII.** Два однотипных месторождения приурочены к лакколлитам гранитов. Рельеф местности характеризуется тем, что на фоне равнинной местности выделяются разобщенные скалистые горы, возвышающиеся над окружающей местностью на 300—800 м. В современном рельефе массив горы, к которой приурочено первое месторождение, выражен изолированной куполообразной сопкой с крутыми склонами. Массив горы, к которой приурочено второе месторождение, состоит из нескольких крутых вершин, склоны которых к основанию сглаживаются.

В геологическом отношении район расположен в центральной части моноклинали, нарушенной неогеновой интрузивной деятельностью. В строении района принимают участие в основном осадочные породы неогена, палеогена и меловой системы. Лакколлиты сложены гранит-порфирами. Среди четвертичных делювиально-аллювиальных отложений встречаются травертины — отложения углекислых источников, существовавших в недалеком прошлом. Интересно нахождение их на различных высотах. На склонах горы первого месторождения травертины отмечаются на 340—310 м, 250—230 м и 175—165 м выше современных выходов углекислых вод. На склонах горного массива второго месторождения травертины развиты на 250—200 м и 175 м выше современных источников. На месторождениях выделяются следующие подзоны (сверху вниз).

Подзона выщелачивания. Вертикальная мощность ее изменяется от нескольких сантиметров до 25 м на втором месторождении и от нескольких десятков до 260 м — на первом месторождении. Подзона выщелачивания характеризуется тем, что вмещающие оруденение породы подверглись интенсивному гипергенному изменению: сульфиды окислены, карбонаты выщелочены, полевые шпаты частично каолинизированы. Рудоносные структуры содержат большое количество пустот и зияющих тре-

щин, стенки которых покрыты налетами и пленками лимонита, окислов марганца, примазками каолинита, гялалита и реже галлуазита или хризоколлы.

Очень редко сохраняются минералы уранила. В одном случае в поверхностных горных выработках первого месторождения был встречен даже гидронастуран. Однако в общем содержание урана по рудоносным структурам не намного превышает кларковое. Радиоактивное равновесие резко смещено в сторону радия и иония.

Подзона минералов уранила имеет вертикальную мощность от нескольких десятков до нескольких сотен метров. Она характеризуется тем, что в пределах рудоносных трещин распространены глинистые минералы, пропитанные лимонитом и окислами марганца. Особенно мощные жилообразные скопления глинистых минералов характерны для руд второго месторождения. На первом месторождении мощность глинистых скоплений обычно не превышает нескольких миллиметров. В рудах часто встречаются пирит, сидерит, хлорит, биотит, апатит.

В массах глинистых минералов и по трещинам гранит-порфиров рассеяны минералы уранила, представленные главным образом уранофаном и отенитом, реже отмечаются казолит, ураноспинит, торбернит, иногда гидроокислы уранила. Последние встречаются в плотных участках, обычно в нижней части зоны, в местах сохранения гидронастурана, коффинита и урановых черней. В одних рудных блоках развиты только фосфаты, в других — силикаты, в третьих — наблюдаются разные отношения силикатов и фосфатов уранила.

Подзона развития урановых черней (подзона цементации) на месторождениях на всю мощность еще не вскрыта. Рудоносные трещины второго месторождения в пределах данной подзоны выполнены серой и зеленовато-черной глинистой массой, в которой рассеяны урановые черни, настуран, коффинит, пирит и марказит.

На первом месторождении основным минералом, выполняющим рудоносные трещины, является землистый пирит с подчиненным количеством глинистых минералов. Урановые черни пропитывают пластичные массы, выполняющие трещины, кроме того, они образуют тонкие рыхлые налеты на стенках трещин и каверн во вмещающих породах. Урановые черни во вмещающих породах часто перемежаются с участками развития гидроокислов железа.

В виде новообразований по стенкам горных выработок развиваются сульфаты уранила.

Таким образом, на рассмотренных месторождениях отчетливо выделяются зона выщелачивания, или обеднения, и зона гипергенного обогащения ураном. В СССР помимо описанных случаев выщелоченные приповерхностные подзоны отмечаются на многих других месторождениях. Уран в зоне окисления этих место-

рождений сохраняется в фоновых и забалансовых содержаниях. Глубина зоны окисления, лишенной промышленной концентрации урана, изменяется от нескольких метров до первых сотен метров. Выщелочены зоны пластового окисления всех месторождений с углеродистым веществом, залегающие в рыхлых отложениях (см. гл. 3).

На некоторых месторождениях наряду с наличием богатых концентраций урана в зоне окисления одних рудных тел широко проявлены выщелоченные зоны окисления по другим телам (см. выше пример V). На одних месторождениях зона выщелачивания наблюдается только в верхней части (до глубины 5—15 м, реже более) и ниже сменяется зоной развития минералов уранила. На других, особенно в районах с аридным климатом, в приповерхностной части в интервале 2—10 м отмечаются промышленные руды, а глубже на несколько десятков и реже сотен метров прослеживаются забалансовые или фоновые содержания урана (см. далее пример IX).

За рубежом интенсивное выщелачивание урана из зоны окисления (до фоновых и забалансовых концентраций) отмечено на месторождениях района Блайнд-Ривер (Алгома или Эллиот-Лейк) провинции Онтарио в Канаде; района Сентрал Сити и прилегающих к нему площадей в округах Гилпин и Клир Крит, штат Колорадо в США. На всех месторождениях района Блайнд-Ривер ввиду обилия пирита (от 2—8 до 25%) и малого количества карбоната в первичных рудах уран выщелочен в зоне окисления на глубину 20 м от поверхности [Хейнрих Э., 1962; Жубен Ф., Джеймс Д., 1964].

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ХАРАКТЕРА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Вопрос гипергенного перераспределения урана — один из наиболее актуальных. Тем не менее он не всегда привлекал внимание исследователей. Несмотря на то что наличие гипергенной подзоны выщелачивания и зоны цементации на урановых месторождениях давно известно, большинство исследователей экзогенному перераспределению урана не придают существенного значения главным образом потому, что традиционные минералого-геохимические и геологические данные не всегда могут быть однозначно интерпретированы. В то же время сбор систематического материала и его обработка требуют много времени и высокой квалификации исследователей. Применение изотопных методов при этих исследованиях значительно облегчает задачу расшифровки динамики гипергенного процесса и расширяет возможности минералого-геохимических методов при изучении процессов гипергенеза на урановых месторождениях. При радиоактивном распаде

урана образуется широкий спектр радиогенных изотопов, физические и химические свойства, а отсюда и миграционные особенности которых весьма различны.

Радий, ионий и  $Pb^{206}$  обладают значительно более слабой миграционной способностью в приповерхностных условиях по сравнению с ураном. Поэтому они задерживаются, в случае развития однонаправленного процесса, даже в тех зонах окисления рудоносных структур, из которых уран почти полностью выщелочен. В то же время молодые переотложенные минералы урана содержат очень низкие концентрации этих радиогенных изотопов. Следовательно, по соотношению  $Ra^{226}/U^{238}$ ,  $Io/U^{238}$  и  $Pb^{206}/U^{238}$  можно определить интенсивность гипергенного перераспределения урана, если известен возраст первичного оруденения. По соотношению этих изотопных отношений в минералах и рудах можно выявлять первичные рудоконтролирующие структуры и намечать динамику гипергенного перераспределения урана.

Некоторые случаи использования традиционных минералогеохимических и комплекса изотопных исследований даны на нижеприведенных примерах.

**Пример IX.** Месторождение расположено в мелкогорном аридном районе и приурочено к системе оперяющих структур региональной зоны смятия в эндоконтактной части гранитного массива. Рудные тела представляют собой кварцевые жилы и зоны грейзенизации субмеридионального простирания и крутого падения, сопровождаемые зонами дробления, каолинизации, гематитизации и флюоритизации гранитов. Урановые минералы представлены настураном, уранинитом, браннеритом и урановыми чернями. В зоне окисления в небольших количествах отмечаются уранофан и отенит, а около поверхности широко распространен шрекингерит, образующий подзону интенсивного приповерхностного обогащения мощностью 2—10 м. Ниже этой подзоны на глубину от десятков до сотен метров располагается зона выщелачивания, в которой в небольших количествах распространены уранофан и отенит, а также урансодержащий лимонит, окислы марганца, глинистые минералы, хотя кварц-сульфидные прожилки иногда встречаются у поверхности.

Ниже зоны выщелачивания располагается зона цементации, вертикальная мощность ее от нескольких десятков до нескольких сотен метров. В ней распространены главным образом урановые черни. Зона цементации обладает наиболее высокими содержаниями урана, большей длиной и мощностью рудного тела. На глубину зона цементации сменяется бедными (убогими) первичными рудами.

Количество радиогенной добавки свинца ( $\Delta Pb^{206}$ ), как и валового свинца, имеет незначительные колебания в вертикальном разрезе через центральную часть рудного тела (рис. 12), которые связаны, по-видимому, с характером эндогенного распределения уранового оруденения ( $U_{расч}$ ) в этом разрезе. В то же время ве-

личина аналитически определенного урана ( $U_{ан}$ ) имеет значительные изменения. Современное содержание  $U_{ан}$  в десятки раз ниже рассчитанного отмечается в зоне выщелачивания, резко повышенное его количество, в несколько раз превосходящее  $U_{расч}$ , характерно для зоны цементации, совпадение  $U_{расч}$  и  $U_{ан}$  наблюдается в первичных рудах. В приповерхностном горизонте отмечается значительное увеличение концентрации  $U_{ан}$ . В данном разрезе величина  $U_{ан}$  не достигает величины  $U_{расч}$ . В других сечениях  $U_{ан}$  превышает  $U_{расч}$ .

Отношения  $Io/U^{238}$ ,  $U^{234}/U^{238}$  и  $Ra^{226}/U^{238}$  в первичных рудах близки к единице. В зонах цементации и выщелачивания они в большинстве случаев варьируют в пределах ошибки определения. Только для радия и  $U^{234}$  отмечаются иногда явные отклонения от равновесия с  $U^{238}$ . Характерен избыток  $Ra^{226}$  в средней части зоны выщелачивания и некоторый недостаток его до равновесия с ураном в зоне цементации, что связано, вероятно, с незначительным современным перераспределением его в этой части зоны гипергенеза. Отмечается также предпочтительная миграция  $U^{234}$  из средней и накопление его в нижней части зоны выщелачивания и в верхних горизонтах зоны цементации. Состояние изотопных отношений в зонах выщелачивания и цементации свидетельствует о том, что они формировались ранее 1,5 млн. лет.

В зоне приповерхностного обогащения ураном наблюдаются явно высокие коэффициенты для всех трех определяемых отношений. Такое состояние отношений радиоактивных изотопов объясняется, по-видимому, тем, что в течение последних нескольких сотен тысяч лет в приповерхностные горизонты привносился уран с резко повышенным соотношением  $U^{234}/U^{238}$ , в последующие несколько тысяч лет началось выщелачивание урана, приведшее к высоким значениям отношений  $Io/U^{234}$  и  $Ra^{226}/U^{238}$ .

В других разрезах колебание  $U^{234}/U^{238}$  в глинисто-щебенистой коре выветривания этого месторождения находится в пределах от 1,78 до 2,18, составляя в среднем 1,92 и  $Io/U^{238}$  — от 0,2 до

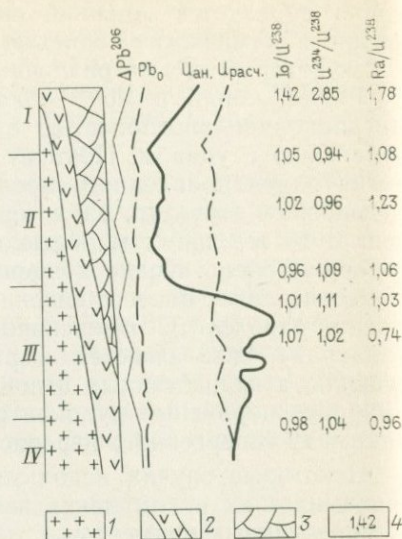


Рис. 12. Характер поведения урана, свинца и радиогенных изотопов в вертикальном разрезе (пример IX). I — граниты; 2 — кварцевая жила; 3 — зона дробления; 4 — коэффициент соотношений изотопов;  $\Delta Pb^{206}$  — радиогенная добавка свинца;  $Pb_0$  — валовое содержание свинца;  $U_{ан}$  — аналитически определенный уран;  $U_{расч}$  — уран, рассчитанный на радиогенную добавку свинца. Зоны: I — приповерхностного обогащения, II — выщелачивания, III — цементации, IV — первичных руд

0,60, в среднем 0,36. В четвертичных отложениях над глинисто-щебенистой корой выветривания отношения  $U^{234}/U^{238}$  изменяются от 1,32 до 4,59, составляя в среднем 3,37, а отношение  $Io/U^{238}$  — от 0,89 до 2,59, в среднем 1,63.

Таким образом, в верхней части месторождения перераспределение радиоактивных изотопов происходит с разной интенсивностью в четвертичных отложениях и в верхах коры выветривания, иногда имея разнонаправленный характер. Принимая во внимание низкую миграционную способность иония и относительные его содержания по отношению к  $U^{238}$ , можно считать, что в последние несколько десятков тысяч лет уран выщелачивался из четвертичных отложений и накапливался в глинисто-щебенистой коре выветривания.

**Пример X.** Месторождение расположено в центральной части слабобрасчленного мелкогорного массива в аридном районе. Рудные тела месторождения приурочены к вулканическим аппаратам, сложенным полифациальными телами риолитовых порфиров. Разрывные нарушения в них представлены крутопадающими разломами сложного ветвящегося строения. Руды локализуются в узлах пересечения зон пологой трещиноватости с крутопадающими разломами, либо в местах изгибов рудоконтролирующих разломов.

Зона окисления рудных тел имеет явно выраженный трещинный характер и относительно небольшую глубину развития (20—40, реже 150 м). Благодаря своеобразию трещинной тектоники месторождения (сочетание зон пологой трещиноватости и крутопадающих структур) в некоторых рудных телах образовалась двухъярусная зона окисления, когда полностью окисленные руды отмечаются около поверхности и на глубине. Они разделены интервалом развития смешанных и гипогенных руд. Балансовое (бедное) оруденение приповерхностными горными выработками оконтурено в первом рудном теле в виде небольшой линзы, площадь которой в несколько раз меньше горизонтального сечения рудного тела, вскрытого на глубине.

В приповерхностной подзоне полностью окисленных руд этого тела развиты натроярозит, натриевый бетпакдалит, гипс. Уран находится в сорбированном состоянии в лимонитах, окислах марганца и других минералах. Руды характеризуются высоким содержанием молибдена, мышьяка, радиогенного и валового свинца. Расчет содержания урана по радиогенному свинцу и сравнение его с содержанием урана, определенного в пробах рентгено-спектральным методом, показывает (табл. 11), что в отдельных штучных пробах (665) отмечается недостаток урана или почти равновесное его отношение (15). В средней пробе (46), взятой вкрест простирания и вдоль рудного тела, отмечается недостаток урана в 2,6 раза по отношению к урану, рассчитанному на радиогенную добавку. По состоянию изотопных отношений радиоактивных элементов видно, что уран выщелачивался в основном в до-

четвертичное время. В последние несколько десятков тысяч лет выносился главным образом радий, только в пробе 15 наблюдается некоторый молодой привнос урана, в связи с этим для нее характерны недостаток иония и избыток  $U^{234}$ .

В нижней подзоне полностью окисленных руд развит в основном гидротермит. Руды характеризуются низким содержанием урана, обогащены молибденом, мышьяком, общим и радиогенным свинцом. Расчет содержания урана, соответствующего радиогенной добавке свинца в пробе, показывает, что руды обеднены ураном в 2,2 раза (проба 244). По состоянию отношений изотопов радиоактивных элементов можно предполагать, что в последние несколько сотен тысяч лет произошел некоторый привнос урана в руды, так как отношение  $Io/U^{238}$  и  $Ra/U^{238}$  в них значительно ниже равновесного состояния.

И, наконец, пирит-фемолитовая очень слабоокисленная руда с настураном (проба 245) характеризуется почти равновесными отношениями  $U^{234}/U^{238}$ , иония к урану и небольшой нехваткой  $Ra^{226}$ . По количеству радиогенного свинца и  $U^{238}$  проба также характеризуется практически равновесным состоянием.

Зона окисления второго рудного тела этого месторождения богата минералами уранила. Однако около поверхности это рудное тело интенсивно выщелочено. Содержание урана в большинстве проб изменяется в пределах забалансовых значений. Выходы рудных тел на современную поверхность интенсивно лимонитизированы. Довольно часто в них отмечаются повеллит, ярозит, реже церуссит. Пробы, отобранные в поверхностных горных выработках, характеризуются высокими содержаниями радиогенного свинца ( $\Delta Pb^{206}$ ). Расчеты на древний уран показывают в большинстве случаев его высокие содержания — в сравнении с аналитически определенными количествами они были в 4—28 раз выше.

Только в нескольких пробах (234, 240, 244) с забалансовыми содержаниями урана отмечается равновесное состояние или превышение в  $\sim 5$ —8 раз аналитически определенного урана по сравнению с древним его содержанием, соответствующим радиогенной добавке свинца. Все эти пробы взяты в стороне от рудоносной зоны, и обогащение их ураном произошло в результате гипергенных процессов. Отношения изотопов радиоактивных элементов в пробах имеют небольшие колебания. Это свидетельствует о том, что процессы выщелачивания и перераспределения урана происходили в основном до четвертичного периода, и современная перегруппировка его в приповерхностных условиях имеет ограниченный масштаб.

Ниже зоны выщелачивания следует подзона окисления руд, в которой развиты иригинит, умохонт, уранофан, калькурмолит, кальцийуранилмолибдат, динатрийуранилмолибдат, натрийуранилмолибдат, натроураноспиннит,  $\beta$ -уранотил, фосфуранкальцилит, стрелкинит. Хотя по данным изотопных анализов (см. табл. 11) отмечается некоторое обеднение ураном этой подзоны, в общем оно проявлено здесь значительно слабее по сравнению с верхней

Таблица 11. Изотопный состав свинца и радиогенных продуктов распада  
на в окисленных рудах

Характеристика пробы	Изотопный состав Pb, отн. %				$U_{\text{онп}}/U_{\text{рас}}$	$U_{234}/U_{238}$	$^{107}\text{Po}/U_{238}$	$^{210}\text{Pb}/U_{238}$
	208	207	206	204				
<b>Первое рудное тело</b>								
Руда с бетпакдалитом и ярозитом	39,9	17,2	41,6	1,28	-2,5	0,99	1,05	0,93
То же	45,5	19,2	34,0	1,28	-1,3	1,15	0,82	0,78
Средняя проба руды с бетпакдалитом	47,9	19,6	31,1	1,34	-2,6	1,00	1,04	0,09
Руда с гидрoгётитом	50,8	20,8	26,9	1,44	-2,2	1,00	0,59	0,66
Слабоокисленная руда с фемолитом	43,5	18,9	36,2	1,33	-1,2	0,99	1,02	0,74
<b>Второе рудное тело. Поверхностные горные выработки</b>								
Лимонитизированный фельзит-порфир	23,4	12,6	63,4	0,60	-28,0	0,97	0,97	0,84
Лимонитизированная порода с повеллитом	35,6	16,6	46,6	1,14	-11,3	1,04	1,24	0,72
Каолинитизированный фельзит-порфир	31,2	15,0	52,9	0,90	-13,6	0,81	0,90	0,86
Фельзит-порфир с ярозитом	42,0	18,3	38,3	1,31	-4,1	0,90	1,10	0,77
Лимонитизированный фельзит-порфир	47,0	20,3	30,4	1,39	-7,0	1,05	0,95	0,79
Каолинитизированная порода с повеллитом	25,9	13,8	59,5	0,70	-22,6	0,92	0,98	0,75
Осветленная порода с ярозитом	41,7	18,3	38,8	1,22	-23,0	0,04	1,07	1,03
То же	34,0	16,0	48,9	1,00	-16,3	1,05	0,91	0,53
Лимонит с обломками осветленной породы	40,2	17,7	40,8	1,32	-4,0	1,0	0,98	1,05
Лимонитизированная порода с повеллитом	29,8	14,6	54,6	0,90	-15,0	0,94	0,97	0,64
Гётит с повеллитом	41,8	17,8	39,2	1,28	-9,0	0,78	1,05	0,73
Фельзит-порфир с гяалитом	43,9	19,2	35,5	1,30	+4,9	1,15	0,85	0,78
Лимонитизированная глина	51,5	20,5	27,2	1,25	+7,9	—	—	—
Лимонитизированный фельзит-порфир	51,6	21,5	25,4	1,43	+1,2	1,01	0,82	1,12
<b>Подземные горные выработки</b>								
Окисленная руда с иригнитом	32,5	15,1	51,3	1,06	-4,0	0,92	0,92	0,94
То же	43,5	19,9	35,4	1,38	-2,8	1,00	1,03	1,20
Гётит с ураномолибдатами и уранофаном	43,9	19,5	35,4	1,28	+2,90	1,05	0,87	0,83
Гуммитовый прожилок с силикатами уранила	39,2	19,0	41,2	1,32	-1,42	1,00	0,97	0,96
Руда с уранофаном и стрелкинитом	43,6	19,1	35,9	1,41	-2,5	0,99	0,98	0,26
Руда с арсенатами и силикатами уранила	43,0	19,3	36,5	1,25	+1,1	1,00	1,01	2,92

подзоной и, кроме того, в некоторых пробах наблюдаются почти равновесные отношения  $U^{238}/Pb^{206}$  (43) или более высокое содержание аналитически определенного урана (в 2,9 раза в пробе 166). Отношения  $U^{234}/U^{238}$  и  $Io/U^{238}$  свидетельствуют о незначительном перераспределении урана в течение последнего миллиона лет. Отношение радия к урану также в большинстве проб близко к равновесию, только в двух из них (42 и 43) отмечается большой его избыток, что связано, по-видимому, с привнесом радия в последние несколько десятков тысяч лет из верхних участков, где отмечается его недостаток. В подзоне отмечается повышенное содержание золота и серебра.

Полностью окисленные руды по разрезу сменяются частично измененными, в которых развиты моурит, урановые черни, умохонт, иригинит, сабугалит, ферримолибдит, вульфенит, фемолит, пирит, настуран. Руды характеризуются преобладанием аналитически определенного урана по сравнению с ураном, соответствующим радиогенной добавке свинца. Проба с умохонтом наиболее обогащена гипергенным ураном. В этой же пробе отмечается значительный недостаток  $U^{234}$  и радия при равновесном отношении иония к урану. Вероятно, в последние десятки тысяч лет из места отбора пробы началось выщелачивание  $U^{234}$  и радия, но оно не достигло заметного масштаба, чтобы отразиться на отношении  $Io/U^{238}$ .

**Пример XI.** Месторождение расположено в аридном слабо всхолмленном, почти равнинном районе и связано с линейным интрузивно-экструзивным телом липаритовых порфиров. Дизъюнктивная тектоника характеризуется непрерывным развитием мелкой трещиноватости липаритовых порфиров и разломов первого, второго и более высоких порядков. Широко и интенсивно проявлено поствулканическое изменение липарит-порфиров.

Рудные тела представляют собой крутопадающие прерывистые штокверки столбообразной формы, с глубиной переходящие в трещинно-жильные тела. Рудные минералы — арсенопирит, настуран, уранинит, коффинит, молибденит, реже сфалерит, галенит, халькопирит. Сульфиды развиты преимущественно в верхней части месторождения. На глубине преобладают настуран с микрокристаллическим уранинитом и коффинитом. Из жильных минералов в основном развит кальцит, часто ассоциирующий со сфалеритом и галенитом.

Выраженной особенностью зоны окисления месторождения является типично трещинный характер ее и большая глубина развития (>550 м от поверхности). Такая большая вертикальная мощность зоны окисления объясняется тем, что рудные тела подвержены значительному пострудному дроблению, а месторождение расположено в краевой части приподнятого тектонического блока, на границе мелкосопочника с аккумулятивной впадиной. Область разгрузки подземных вод здесь находится вблизи месторождения, а в течение континентальной истории развития района, и в особенности в середине антропогена, когда происходили ин-

тенсивные блоковые перемещения, уровень грунтовых вод имел амплитуды колебания, измеряемые сотнями метров.

Полностью окисленные руды прослеживаются от поверхности до глубины 10 м. При этом туюмунит и стрелкинит в рудах отмечаются только до глубины 3—5 м. Ниже они нигде не встречались, хотя у поверхности эти минералы довольно широко распространены. С другой стороны, с глубины 3—5 м в рудах появляются цейнерит и трёгерит, которые у поверхности отсутствовали. Ниже 10 м от поверхности в рудах обнаруживаются урановая чернь, коффинит и настуран, а также сульфиды свинца и железа. Часто наблюдается замещение настурана и коффинита гидроокислами и силикатами уранила. До глубин 200 м, где был развит арсенопирит, помимо уранофана,  $\beta$ -уранотила, казолита и гидроокислов уранила, в рудах всегда присутствуют арсенаты уранила, преобладающие в верхних горизонтах. Из арсенатов уранила наиболее широко распространен натриевый ураноспиннит, реже отмечаются водородный ураноспиннит, ураноспинит, трёгерит и цейнерит.

В нижних частях зоны окисления, где наиболее характерны мономинеральные выделения коффинита и настурана, в окисленных рудах развиты главным образом силикаты уранила — уранофан и  $\beta$ -уранотил, в меньших количествах гидроокислы уранила. Среди гидроокислов и силикатов уранила в небольших количествах обнаруживаются повеллит, вульфенит, лимонит и гидроокислы марганца. Часто настуран, находящийся в смеси с коффинитом, непосредственно замещается уранофаном и  $\beta$ -уранотилом без промежуточной гидроокислой стадии. С другой стороны, на нижних горизонтах зоны окисления по корочкам силикатов уранила отмечаются выделения урановых черней, коффинита и настурана (рис. 13). Эти минералы отлагались в последние несколько тысяч и сотен тысяч лет, так как соотношение изотопов радиоактивных элементов в них не достигало равновесных состояний. Так, в пробе с настураном, выделившимся на корочках уранофана, отношение всех радиоактивных изотопов не достигало равновесного состояния. В то же время расчет урана, равновесного с радиоген-



Рис. 13. Выделения коффинита (к) и настурана (н) на уранофане (у);  
а — ув. 9; б — ув. 5

ной добавкой  $Pb^{206}$ , показывает в 2 раза меньшую величину по сравнению с ураном, определенным в пробе химическим способом. Следовательно, в последние несколько сотен тысяч лет на месте отбора пробы произошел привнос не менее половины наличного урана.

В пробе с уранофаном содержание урана, рассчитанного на радиогенную добавку свинца, в 8 раз превосходит концентрацию урана, определенного химическим методом.  $U^{234}$  и ионий находятся в равновесии или почти в равновесии, в пределах ошибки анализа, с  $U^{238}$ . Следовательно, окисление руд сопровождалось значительным выщелачиванием урана. Оно произошло не позже 1500 тыс. лет назад, так как в пробе установилось равновесие между ионием,  $U^{234}$  и  $U^{238}$ . Такое же явление наблюдается и в других пробах. Наибольшее гипергенное перераспределение урана в проанализированных пробах выявлено на верхних горизонтах зоны окисления. Отношение урана, рассчитанного на радиогенную добавку, к урану, определенному аналитически, изменяется от  $-8,08$  до  $+35,0$ , а в пробах, отобранных с нижних горизонтов, в значительно меньших пределах: от  $-1,49$  до  $+1,87$ .

Таким образом, древнее окисление сопровождалось выносом урана, но последующее наложение зоны цементации на обедненные ураном окисленные руды, происшедшее в четвертичное время вследствие подъема уровня грунтовых вод, привело к обогащению некоторых участков гипергенным ураном.

**Пример XII.** Рудопроявление связано с интрузивно-экструзивным телом липаритовых порфиров, аналогичных породам месторождения, описанного в примере XI. В гипогенных рудах встречаются: настуран, коффинит, пирит, молибденит, галенит, сфалерит, кальцит, сидерит, апатит, гематит и хлорит. В поверхностных горных выработках вскрыты руды только с минералами уранила. Это преимущественно отенит, ураноспинит, новачекит и реже тьюмунит, иногда шрекингерит. Минералы уранила отложились непосредственно на месте первичной минерализации, так как места их скоплений характеризуются повышенным содержанием элементов-спутников урана для этого района: свинца, мышьяка и молибдена, а также высокими значениями радиогенного свинца. Так, в выработках, вскрывающих крутопадающие трещины (рис. 14), в фельзит-порфирах с ураноспинитом и новачекитом около поверхности, в месте пережима тектонических трещин минералы уранила образуют плотные корочки мощностью до 0,5 см.

На уранине, по мере увеличения трещиноватости, ураноспинит и новачекит выделяются в виде налетов и присыпок. Определение изотопов свинца в пробах, отобранных у поверхности и на глубине, показывает высокие концентрации  $Pb^{206}$  (67,6 и 64,7% от валового). С глубиной отмечается некоторое снижение валового и радиогенного свинца, при этом уменьшение радиогенной добавки происходит плавнее убывания общего свинца.

Сравнение урана, определенного в пробе, и урана, рассчитанного по содержанию радиогенного свинца, показывает, что из

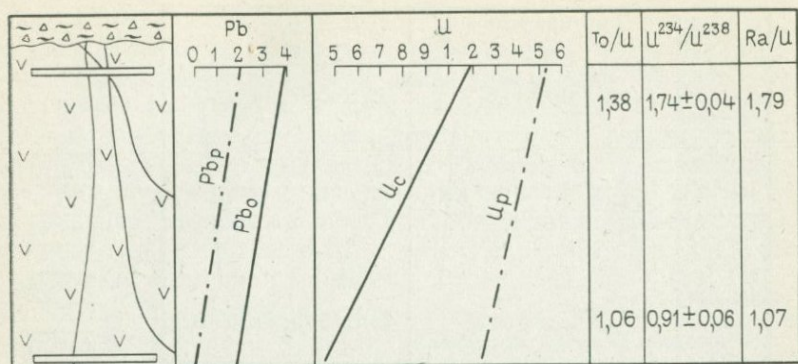


Рис. 14. Характер поведения урана, свинца и отношений радиогенных изотопов в вертикальном разрезе (пример XII).

$Pb_p$  — радиогенная добавка свинца;  $Pb_o$  — валовое содержание свинца;  $U_c$  — содержание аналитически определенного урана;  $U_p$  — уран, рассчитанный на радиогенную добавку свинца. Условные обозначения см. на рис. 15

мест отбора проб металл в значительной степени выщелочен, причем с глубиной интенсивность выщелачивания увеличивается. В связи с этим линии содержаний урана, аналитически определенного и рассчитанного на радиогенную добавку свинца, книзу расходятся. Судя по отношениям радиогенных изотопов (рис. 14), в последние несколько десятков — сотен тысяч лет происходила, по-видимому, миграция  $U^{234}$  в поверхностный горизонт, о чем свидетельствует недостаток его в нижней и избыток в верхней частях разреза. Значительный избыток радия и иония в приповерхностной части разреза связан, вероятно, с некоторым выщелачиванием урана в последние несколько тысяч лет.

В некоторых рудопроявлениях отмечается уменьшение содержания радиогенного свинца к поверхности, очевидно, связанное с выщелачиванием его в гипергенных условиях (рис. 15). Наибольшее увеличение содержания свинца с глубиной характерно для осветленных, но достаточно отчетливо оно проявлено и для лимонитизированных глинистых кор выветривания. Изменение концентрации аналитически определенного урана в разрезе прямо противоположно поведению радиогенного свинца. Рассчитанный уран около поверхности находится в дефиците, а на глубине количество его для осветленной коры выветривания достигает наличной величины металла в пробах.

По соотношению радиоактивных изотопов урановая минерализация у поверхности характеризуется молодым возрастом. Радиоактивное равновесие ее значительно смещено в сторону преобладания  $U^{234}$  и недостатка радия и иония.

Таким образом, по приведенным разрезам отчетливо видно выщелачивание древнего радиогенного свинца и урана и молодое гипергенное (моложе 1,5 млн. лет) накопление урановой минерализации в ранее выщелоченных приповерхностных горизонтах. На некоторых рудопроявлениях, где наряду с карбонатами и си-

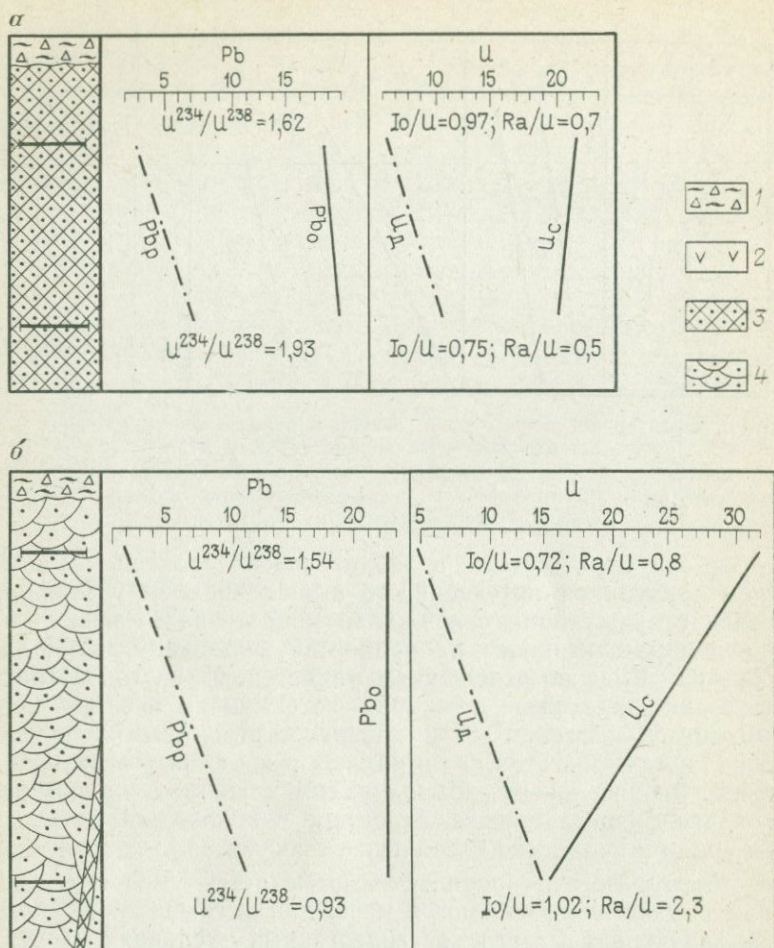


Рис. 15. Характер поведения урана, свинца и отношений радиогенных изотопов в рудопроявлениях с лимонитизированными (а) и осветленными (б) корами выветривания.

1 — четвертичные отложения; 2 — липариты; 3 — лимонитизированная глинистая кора выветривания; 4 — осветленная глинистая кора выветривания.  $Pb_p$ ,  $Pb_o$ ,  $U_c$  и  $U_d$  — см. на рис. 14

ликадами широко проявлены ванадаты уранила, обогащенные гипергенным ураном горизонты прослеживаются в интервале от поверхности до 15 м, реже на всю глубину развития зоны окисления.

Следовательно, процессы вторичного перераспределения урана проявлены более интенсивно по сравнению с другими металлами и имеют более разнообразный характер. Для большинства химических элементов наблюдается однонаправленный процесс поведения их в зоне гипергенеза. Например, золото, серебро и селен накапливаются в нижних частях зоны окисления и в верхах зоны цементации. Медь выщелачивается при окислении

сульфидов и накапливается в восстановительных условиях, при этом зона вторичного сульфидного обогащения медью располагается в верхней части урановой зоны цементации. Молибден выщелачивается из зоны окисления слабее меди и выделяется из растворов в восстановительных условиях после урана, поэтому сульфиды молибдена появляются в нижней части зоны распространения регенерированных урановых черней, а на эпигенетических урановых месторождениях зона развития нордизита следует за урановорудной. Но молибден, как и ванадий, иногда накапливается в зоне окисления [Смирнов С. С., 1951].

Еще более разнообразно поведение урана в зоне гипергенеза. По распределению его в вертикальном разрезе выделяется три типа зональности: 1) зоны окисления, обогащенные ураном в верхних горизонтах или на всю мощность ее (примеры I, II, IX, урано-флюоритовые месторождения в Томас Рейндж, США и др.). Зона цементации проявляется не всегда; 2) зоны окисления без четко выраженных горизонтов выщелачивания или обеднения ураном (примеры III, IV, X, XI и др.). Зона цементации часто проявляется слабо; 3) выщелоченные или обедненные зоны окисления с четко выраженными зонами цементации (примеры V, VI, VII, VIII, Блайнд Ривер, Канада, районы Сентрал Сити, США и др.). Кроме того, для урана характерно накопление крупных гипергенных концентраций в отрыве от первоисточника.

В распределении минералов уранила вертикальная зональность имеет следующие особенности. Наиболее часто в приповерхностных частях месторождений аридных районов, где циркулируют слабощелочные воды, образуются минералы типа ренардита (фосфуранкальцилит, K, Na, Sr-фосфуранкальцилит и др.), шрекингерит, ванадаты уранила типа карнотита, силикаты типа болтвудита и урсилита, реже типа уранофана. При этом на глубине развиваются в зависимости от состава первичных руд и других факторов фосфаты или арсенаты типа отенита — ураноспинита, силикаты типа уранофана и соддиита, гидроокислы и молибдаты урана. Как исключение, связанное с характером распределения гипогенной минерализации в разрезе, в аридных районах у поверхности развиваются фосфаты и арсенаты уранила, а на глубине — силикаты и гидроокислы урана. На месторождениях гумидных районов, где подпочвенные воды регионально обогащены гуминовыми кислотами и имеют низкий pH, смена силикатов, арсенатов, гидроокислов и молибдатов урана фосфатами уранила, широко распространенными у поверхности, проявлена почти повсеместно.

По соотношению изотопов радиоактивных элементов и свинца установлено, что участки или горизонты обогащения гипергенным ураном характеризуются преобладанием аналитически определенного урана над ураном, рассчитанным на радиогенную добавку свинца. В аридных районах СССР в приповерхностные ранее выщелоченные горизонты в последние несколько сот тысяч лет происходил привнос урана. Эти горизонты обладают неравновес-

ными отношениями радиоактивных изотопов, часто высокими значениями  $U^{234}/U^{238}$  и значительными колебаниями  $Io/U^{238}$  и  $Ra/U^{238}$ . Выщелоченные участки рудных тел всегда имеют недостаток аналитического определенного урана к урану, рассчитанному на радиогенную добавку свинца, при высоких его значениях. В гумидных районах приповерхностные горизонты на глубину от 0,5 м до нескольких метров почти всегда выщелочены до фоновых содержаний урана.

### ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ФОРМИРОВАНИЕ ГИПЕРГЕННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Вопросы, связанные с природой формирования гипергенной зональности, неоднократно освещались в геологической литературе. С. С. Смирнов [1936 г., 1951] и Ф. В. Чухров [1950, 1955 г.] показали, что различные гипергенные горизонты рудных месторождений находятся на разных стадиях развития. Обычно чем выше горизонт, тем в более поздней стадии изменения он находится по сравнению с более глубокими горизонтами.

Такова общая тенденция, но в природе имеются многочисленные отклонения от нее, вплоть до обратных явлений. Объяснение конкретных примеров гипергенной зональности давалось как геологами, так и гидрогеологами. Хотя имеются разногласия по отдельным вопросам, все исследователи так или иначе связывают образование гипергенной зональности с гидродинамикой и химизмом процессов выветривания. Однако в большей части геологической литературы используется устаревшая схема гидродинамической зональности. Поэтому теоретические положения о взаимоотношении гипергенной зональности с современным уровнем грунтовых вод не подтверждаются фактическим материалом. Выше были рассмотрены современные представления о гидродинамической зональности (гл. 2), где показано, что уровень грунтовых вод не является границей развития окислительных процессов. Кислородные воды распространяются практически всегда ниже уровня грунтовых вод и, естественно, процессы окисления развиваются интенсивно также ниже уровня грунтовых вод. Кроме того, в районах со средней и конечной стадией развития рельефа распространены древние зоны гипергенеза, в период формирования которых уровень грунтовых вод и положение подзоны циркуляции вод, содержащих свободный растворенный кислород, неоднократно менялись. В связи с этим современное положение их обычно не совпадает с положением гипергенно измененных руд.

С. С. Смирнов [1936 г., 1951], Ф. В. Чухров [1950], А. А. Сауков [Геохимические методы..., 1963 г.] подчеркивали роль климата как важного фактора в формировании зональности и сохранности рудных тел в поверхностной части месторождений. Ю. Ю. Бугельский [1962 г.], подробнее разбиравший этот вопрос, пришел к выводу, что увеличение количества атмосферных осадков во всех случаях ведет к интенсификации процессов рассеивания рудных элементов, а возрастание количества лучистой

энергии способствует рассеиванию их только во влажных климатических зонах. Действительно, на сульфидных месторождениях тропических стран наблюдаются нацело выщелоченные зоны окисления, однако они прослеживаются и в других климатических зонах — Урал, Казахстан, Карелия и др. [Смирнов С. С., 1951; Петров В. П., 1967].

Вопросом разрушения урановых месторождений подземными водами занимались А. А. Смирнов и А. В. Щербаков [1957], А. И. Германов и др. [1959 г.], В. С. Серебренников [1966 г., 1975 г.] и др. Сопоставляя зависимость количества выноса урана от содержания и формы его нахождения в водах, объема воды, прошедшей через рудное тело, и продолжительности процесса выщелачивания, В. С. Серебренников приходит к выводу, что масштаб и скорость разрушения урановых месторождений определяется в первую очередь интенсивностью водообмена. Другие исследователи, напротив, считают, что интенсивность разубоживания руд определяется геохимической обстановкой — значением кислотности и окислительно-восстановительного потенциала среды. Все эти соображения, логически оправданные, не полностью объясняют фактическое состояние зоны гипергенеза главным образом потому, что они не учитывают либо геологической и минералого-геохимической обстановки, либо истории геологического развития района. Так, объясняя причину образования выщелоченной зоны урано-сульфидных месторождений главным образом геохимической обстановкой, мы не находимся в явном противоречии с фактами. Вместе с тем сравнение, например, двух месторождений, описанных в примере VIII, показывает, что геохимическая обстановка, создающаяся при окислении руд обоих месторождений, очень близка. Тем не менее на первом месторождении вертикальная мощность выщелоченной подзоны несколько сот метров, а на втором — от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров.

Главная причина такой разницы заключается в том, что первое месторождение приурочено к изолированной невысокой горе с небольшой площадью основания, возвышающейся над слабоаклонной равниной, а второе месторождение расположено в горном массиве со значительной площадью оснований. Кроме того, на первом месторождении рудоносная система трещин, выполненных пластинчатой массой, состоящей из пирита с подчиненным количеством глинистых минералов, на втором рудоносными оказываются скопления глинистых минералов, в которых рассеяны агрегаты настурана, коффинита, пирита, марказита и др.

Совокупность таких факторов, как малое количество глинистого материала в рудоносных трещинах и одиночное возвышение лакколита среди равнинной местности, способствовала более интенсивной циркуляции подземных вод и более энергичному понижению их уровня в истории геологического развития первого месторождения по сравнению со вторым, о чем свидетельствует и

разница в высотах нахождения травертинов и современных выходов углекислых источников (см. пример VIII).

В то же время процесс эрозии на первом месторождении, ввиду незначительного возвышения над поверхностью, был слабее по сравнению с горным массивом второго месторождения. В связи с этим при близкой геохимической обстановке окисления руд обоих месторождений на первом образовалась мощная зона выщелачивания, на втором она проявлена слабо.

В урано-сульфидных рудах (см. гл. 2) интенсивная пиритизация и малое количество карбонатов также создали благоприятные условия (кислые воды) для выщелачивания урана из рудных тел при окислении их. Однако поскольку месторождение расположено на склоне горы в высокогорном районе, скорость эрозии здесь близка к скорости продвижения окисления вглубь. Поэтому хотя выходы рудных тел практически полностью лишены урана, глубина выщелачивания его невелика.

На всех месторождениях высокогорных районов (см. гл. 2 и 4, примеры) зона гипергенеза имеет слабую интенсивность, особенно если месторождения находятся в верховьях долин. В то же время сильно выщелоченные зоны окисления отмечаются на урано-молибденовых месторождениях со значительным количеством карбонатов, расположенных в равнинных районах с длительной историей развития и достаточной водопроницаемостью. Интенсивность выщелачивания урана во многих случаях зависит от характера водопроницаемости рудовмещающих пород. На всех месторождениях, приуроченных к пескам (см. гл. 3), процессы выщелачивания урана проявлены интенсивно при любых наблюдаемых минеральных разновидностях руд.

Таким образом, хотя геохимическая среда окисления руд и является определяющей для минералообразования, она не может рассматриваться единственной причиной для формирования того или иного типа зоны окисления. Существенными факторами здесь выступают водопроницаемость рудных тел, длительность континентальной истории развития района, характер рельефа и рудоконтролирующих структур. Поэтому объяснять современными геохимическими условиями все своеобразие зон окисления месторождений, расположенных в различных районах, нельзя. Зоны гипергенеза одних месторождений сформировались до четвертичного периода, тогда как другие, расположенные в высокогорных районах, например, характеризуются молодой (четвертичной) зоной окисления.

Следует еще раз подчеркнуть, что современный климат, современный уровень подземных вод сказываются только на происходящих процессах, и им не принадлежит определяющая роль. Любая зона гипергенеза находится в состоянии постоянной эволюции. Поскольку некоторые районы прошли длительный этап континентального развития (см. гл. 2), условия гипергенеза здесь изменялись неоднократно. Без привлечения максимально возможных данных по истории развития того или иного района

нельзя понять ни существующего многообразия гипергенной зональности, ни современных процессов, происходящих в зоне гипергенеза. На необходимость исторического подхода к изучению зоны гипергенеза указывали многие исследователи. Однако большинство их далее констатации подобных утверждений не идет и не приводят сколько-нибудь детального анализа палеогеографических и палеогеохимических факторов.

Зона окисления рудных месторождений, как известно, является составной частью коры выветривания. Хорошо проявленные коры выветривания формируются в эпохи длительного тектонического покоя и практического отсутствия эрозионных процессов. В ходе геологической истории Земли существовало несколько таких эпох: допротерозойская, додевонская, мезозойская, верхнетретичная [Петров В. П. Основы учения о древних корях выветривания, 1967 г.]. В эти эпохи максимальное развитие получили и зоны гипергенеза рудных месторождений, в том числе и урановых.

Кроме того, на основании соотношений радиоактивных изотопов автором установлено, что наиболее выражены периоды максимального формирования минералов уранила в 100 и 200 тыс. лет, связанные, возможно, с глобальной периодичностью изменения климата Земли. В формировании радиоактивных аномалий также намечаются две возрастные группы, разделенные интервалом в 100 тыс. лет. Не учитывая этого, невозможно объяснить и современную зональность того или иного месторождения.

Остановимся на примере II описанной выше гипергенной зональности. Каким образом возникла эта весьма своеобразная зональность? Восстановить достаточно детально процесс развития зоны гипергенеза на этом месторождении невозможно ввиду отсутствия сколько-нибудь полных сведений о состоянии радиоактивного равновесия в рудах и минералах, а также отношений радиоактивных и радиогенных изотопов. Нет достаточно надежных данных даже о возрасте оруденения. Тем не менее основные черты развития зоны гипергенеза вырисовываются довольно отчетливо из анализа истории развития района, а также характера зоны гипергенеза и гидрохимических условий. Исходя из современных представлений об истории геологического развития рисуется следующая, несомненно значительно упрощенная последовательность гипергенных изменений руд в верхней части месторождения. Если исходить из представления о палеозойском возрасте оруденения месторождения, то гипергенное изменение рудных тел началось уже в начале триаса. Тогда район месторождения располагался в краевой части в целом приподнятого срединного массива, окруженного палеозойскими горными сооружениями. Но наиболее интенсивное и глубокое развитие гипергенные процессы получили в среднем и верхнем триасе, когда произошло выравнивание палеозойских горных сооружений и развивалась трясная кора выветривания.

В начале юрского времени происходит опускание района и перекрытие коры выветривания и зоны гипергенеза месторожде-

ния юрскими отложениями. В конце юрского времени, когда в районе месторождения были сформированы антиклинальные складки, гипергенные процессы здесь возобновились, но вряд ли они достигали рудных тел, так как месторождение было перекрыто юрскими осадками. В меловое время и в течение почти всего палеогена на территории месторождения существовали устойчивые морские условия и, следовательно, рудные тела были изолированы от поверхностных агентов. В конце палеогена и начале неогена район месторождения испытал общий значительный подъем, в результате которого начался размыв перекрывающих осадков и интенсивный процесс гипергенеза в рудных телах, выведенных на поверхность. В условиях теплого и влажного климата неогена сформировались хорошо проработанная зона окисления и отчетливо проявленная зона цементации.

Характерной особенностью этого района является высокое залегание неогенового покрова и почти полное отсутствие четвертичных отложений. Это указывает на наличие здесь послемiocеновых поднятий. Некоторые исследователи на поднятиях выделяют несколько пластовых равнин. При этом верхнеплиоценовые пластовые равнины образуют более низкий ярус, окаймляя древние миоценовые и среднеплиоценовые плато. По периферии холма, к которому приурочено месторождение, эта поверхность скульптурная. В течение всего послемiocенового времени холм являлся областью поднятия.

Следовательно, на месторождении, в районе которого полностью смыты мезо-кайнозойские отложения, развитие гипергенных процессов возобновилось в неогеновую эпоху минимум дважды, если не трижды, — в начале неогена, когда район испытал общий подъем, и в конце неогена — в период развития дифференцированных движений. Современный рельеф гряды холмов, к которой приурочено рассматриваемое месторождение, очень молодой. Антиклинальные поднятия здесь во многих случаях были уничтожены «пухлыми» солончаками, свидетелями которых являются обширные соры, расположенные в ядрах этих антиклиналей.

Таким образом, независимо от точки зрения по вопросу о возрасте оруденения, можно полагать, что послеплиоценовые блоковые движения и последующая эрозия вывели к дневной поверхности древнюю (неогеновую или триасовую) зону цементации. Окисление умеренно сульфидной (при равноценном количестве карбонатов) древней зоны цементации в условиях сухого климата, характерного для всего четвертичного периода, происходило при слабом промыве поверхностными водами. Поэтому зона окисления слабо обеднялась ураном, а в ряде случаев (в самых приповерхностных участках) несколько обогащалась за счет капиллярных явлений.

По этим причинам в современном вертикальном разрезе зоны гипергенеза мы наблюдаем значительно более богатую зону окисления, особенно в верхней части, слабо проявленную современную зону цементации и значительно меньшую по объему и

содержанию урана зону первичных руд. О слабом промыве современной зоны окисления свидетельствуют и своеобразные гидрогеологические условия этого месторождения, выразившиеся в столбообразном, небольшом по площади и глубине, развитии пресных вод (см. пример II).

Все месторождения и рудопроявления (примеры I, II, IX, XII), в которых отмечается значительное обогащение ураном приповерхностной части рудных тел, расположены в мелкогорных и равнинных районах с сухим, жарким современным климатом. В этих же районах отмечается широкое развитие радиоактивных аномалий: район Месеты в Испании, шт. Вайоминг в США и др. Очевидно, широкое развитие радиоактивных аномалий в таких районах также объясняется отсутствием современного промыва. Эти районы характеризуются длительной историей континентального развития, конечными и реже средними стадиями формирования рельефа, неглубоким (современным) залеганием уровня грунтовых вод. Колебания последнего в условиях жаркого климата приводили к тому, что обогащенные ураном воды в определенные периоды подъема их уровня испарялись около поверхности. Испарение обогащенных ураном вод приводило к отложению минералов уранила (шрекингерита, ванадатов, возможно, некоторых силикатов и карбонатов) и создавало значительно более богатую по урану подзону в сравнении с ниже расположенными частями рудных тел.

Обогащение приповерхностной части ураном на некоторых месторождениях и рудопроявлениях доказывается и отношением изотопов радиоактивных элементов и свинца в пробах этих руд и минералах. На рудопроявлениях и месторождениях отмечается молодое (верхнечетвертичное) накопление урана. В одних случаях (примеры IX, XII и др.) при явном древнем выщелачивании в приповерхностной части установлено отчетливое наложение молодой минерализации, которое не достигает величины древнего оруденения. В других случаях (пример II) обогащение ураном зоны окисления было древним, и четвертичные перераспределения не сказались столь существенно на содержании урана в рудах. В одном из аридных районов СССР по состоянию отношений  $^{10}\text{U}/\text{U}^{238}$ ,  $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$  и  $\text{Ra}/\text{U}^{238}$  определяются две группы возрастов близповерхностных аккумуляций — моложе 300 тыс. лет и больше 400 тыс. лет. Интересно, что все образцы шрекингерита имеют молодой возраст, в естественных условиях шрекингерит формируется только в аридных районах. В тех аридных районах, где подпочвенные воды имеют щелочную реакцию, около поверхности кроме того часто развиваются минералы типа фосфуранкальцилита, силикаты уранила типа болтвудита или урсилита, ванадаты типа карнотита, которые замещают отенит или минералы его типа. На некоторых месторождениях шрекингерит или эти минералы образуют близповерхностную подзону, где они преобладают над минералами типа отенита или уранофана.

При известном сочетании факторов, регулирующих скорость и характер окисления, в пределах зоны гипергенеза могут выделяться участки или даже горизонты, более бедные ураном по сравнению с участками, расположенными выше и ниже. Образуются подзоны выщелачивания внутри зоны гипергенеза или даже зоны окисления. Явление это наблюдается на сульфидных месторождениях и отмечается на урановых. С. С. Смирнов для объяснения причин возникновения пустых подзон допускает такие тектонические явления, когда после быстрого подъема района происходит вначале быстрое разрушение горного сооружения и продвижение границы окисления сверху вниз, а затем по мере старения рельефа нижняя граница зоны окисления с максимумом кислотности как бы стабилизируется. А. И. Германов [Геохимия, 1956, № 1] возникновение подзон выщелачивания связывает с сезонным колебанием уровня грунтовых вод. Н. Г. Кассин [1933 г.] образование подзон выщелачивания объясняет боковой циркуляцией вод в области истечения (зона интенсивной циркуляции вод) при известной стабильности уровня грунтовых вод, которая устанавливается после быстрого его опускания.

Образование подзон разубоживания и выщелачивания внутри богатой зоны окисления возможно также в результате неравномерной проницаемости рудных тел. Более проницаемые участки теряют уран интенсивнее вследствие лучшего промыва их подземными водами.

И, наконец, наложение молодой приповерхностной минерализации на древние выщелоченные зоны окисления также создает своеобразный профиль, когда в зоне окисления (пример IX и др.) у поверхности выделяется горизонт богатых руд. На глубину он сменяется подзоной выщелачивания, в которой отмечаются забалансовые, фоновые и бедные рудные содержания урана. Еще глубже подзона выщелачивания переходит в богатую по содержанию урана зону цементации, в которой преобладают урановые черны. Богатые зоны цементации образуются при этом и за счет бедных гипогенных руд. Наложение четвертичной зоны цементации на древнюю зону окисления также создает своеобразие гипергенной зональности, когда смешанные руды являются более богатыми по содержанию урана (пример XI).

Следовательно, формирование конкретного профиля гипергенной зональности зависит от совокупного действия как локальных, так и региональных факторов. Региональные факторы определяют общую тенденцию в развитии гипергенных процессов одного или нескольких районов, тогда как локальные факторы регулируют конкретное проявление процессов гипергенеза на отдельном месторождении или даже на определенном участке его. Вследствие этого зона гипергенеза рудных месторождений как по составу, так и по характеру распределения химических элементов в вертикальном разрезе ее является отражением состава первичных руд и других локальных, а также региональных факторов.

## ОСОБЕННОСТИ ЗОН ГИПЕРГЕНЕЗА В ИХ ПРИЛОЖЕНИИ К ОЦЕНКЕ И РАЗВЕДКЕ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

С. С. Смирнов [1951] подробно рассмотрел ряд вопросов оценки и разведки сульфидных месторождений, которые во многих случаях остаются актуальными до наших дней. Не останавливаясь на всех аспектах, разберем главным образом те из них, которые применимы в приложении к урановым месторождениям, и рассмотрим некоторые новые вопросы, не получившие отражение в работе С. С. Смирнова.

В литературе кратко освещались отдельные моменты оценки урановых месторождений по выходам рудоносных тектонических зон или пластов на поверхность [Минералогические типы..., 1959; Экзогенные эпигенетические..., 1965; и др.], но все они касались лишь минералогических сторон, не затрагивая проблему в целом. В данной главе рассмотрим следующие задачи: 1) установление минерального состава первичных руд по минеральному составу зоны окисления; 2) применение лимонитов и окислов марганца для оценки выхода рудных тел; 3) использование остаточных первичных минералов в зоне окисления; 4) оценка аномалий и рудопроявлений в зоне гипергенеза; 5) определение глубины развития зоны гипергенеза.

### УСТАНОВЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПЕРВИЧНЫХ РУД ПО МИНЕРАЛЬНОМУ СОСТАВУ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Оценка минерального состава неокисленных руд по характеру минеральных ассоциаций зоны окисления может быть произведена после тщательного изучения минерального состава окисленных руд с учетом особенностей геохимии элементов, встречающихся в окисленных рудах, и всей совокупности факторов, рассмотренных выше. При значительном количестве разнообразных минералов урана и других элементов в зоне окисления, особенно для начальных и средних стадий ее развития, восстановить первоначальный состав руд, хотя бы с качественной стороны, во многих случаях нетрудно. Например, наличие сульфатов железа, меди, свинца, минералов окисленного молибдена в сочетании с фосфатами и арсенатами, иногда сульфатами уранила, позволяет определенно говорить об урано-сульфидном характере первичных руд со значительным количеством дисульфидов.

В таких условиях уран легко мигрирует из зоны окисления, поэтому выходы рудных тел на поверхность значительно обедне-

ны ураном по сравнению с неокисленными рудами, вплоть до полного (фонового) выщелачивания его на выходах, при наличии достаточной водопроницаемости рудных тел, замедленной скорости эрозии и других факторов. Поэтому количество минералов уранила может быть очень низким, хотя первоначально руды были богаты ураном.

В этом случае состав минералов уранила и ассоциирующих с ними минералов других элементов могут указывать на возможное количественное соотношение неокисленных минералов и интенсивности миграции урана. Так, наличие сульфатов и уранилфосфатов железа, кальция, магния и особенно водородных слюдок свидетельствует о присутствии значительного количества дисульфидов в первичных рудах и интенсивном выщелачивании урана при их окислении. Напротив, отсутствие сульфатов железа и широкое развитие фосфатов и арсенатов бария и свинца свидетельствуют об умеренной сульфидности первичных руд и незначительном выщелачивании урана из окисленных горизонтов месторождения при умеренной водопроницаемости рудных тел.

Фосфаты уранила обычно развиты на месторождениях, в которых неокисленные руды обогащены дисульфидами, так как для перевода фосфора в раствор необходима кислая среда, возникающая при окислении дисульфидов (см. гл. 1 и 3). Однако в гумидных районах вследствие высокого содержания в подпочвенных водах гуминовых кислот фосфор всегда подвижен в приповерхностных условиях, и фосфаты уранила до глубин от нескольких метров до 50—75 м от поверхности развиваются и по рудам, лишенным повышенных концентраций дисульфидов (см. гл. 4, пример IV). Такие зоны окисления обычно выщелочены или обеднены ураном только в самой приповерхностной части — на глубину от 1 до 5 сотен м.

Наличие в основном силикатов уранила в зоне окисления характерно для собственно урановых и малосульфидных руд. Однако силикаты уранила иногда образуются и на месторождениях с большим количеством дисульфидов, при окислении которых создавались кислые условия. Такая среда изменения руд была характерна для месторождений, описанных в примерах V, VII, VIII (см. гл. 4). В этих случаях силикаты уранила имеют либо резко подчиненную роль в сравнении с другими минералами уранила (примеры V и VII), либо наряду с силикатами широко распространены фосфаты, арсенаты, молибдаты уранила или минералы других элементов, указывающие на сульфатный характер окислительных процессов, — ярозит, сульфаты меди, свинца и др.

Кроме того, следует также учитывать, что силикаты образуются либо в самую начальную стадию изменения руд (пример VII), особенно в высокогорных районах, когда процессы окисления происходили в низкоминерализованной нейтральной или слабощелочной среде, при повышенном содержании кремния, либо в конечную стадию (пример V), когда сульфиды в основной массе уже окислены и подземные воды приобретают слабокислый до

слабощелочного характер. При тщательном исследовании зоны окисления это явление устанавливается по взаимоотношению минералов или их зональному расположению (гл. 1, 2 и 4).

Широкое развитие в зоне окисления казолита связано с повышенными концентрациями галенита в первичных рудах, а наличие молибдатов уранила — со значительным содержанием молибдена и присутствием в окисляющихся рудах наряду с благоприятной геохимической обстановкой (см. окисление уран-молибденовых руд, гл. 3) слабоустойчивых минералов — нордизита (фемолита). Последнее обстоятельство было впервые установлено Е. В. Копченовой, К. В. Скворцовой и О. В. Федоровым.

Миграционная способность свинца и молибдена в зоне окисления всегда ниже урана, и эти элементы наряду с Au, Ag, Se, As, Th и TR остаются в зоне окисления, когда уран выщелочен. В то же время цинк, например, может присутствовать в окисляющихся рудах, но выщелачивается из их верхних частей. В гл. 3 приведены миграционные ряды ряда химических элементов в урановых рудах.

Обнаружение в зоне окисления гуммитовых прожилков (смесь силикатов, гидроокислов, фосфатов, арсенатов и ванадатов уранила) всегда свидетельствует о наличии собственно уранового оруденения и указывает места концентрации первичных минералов урана. При этом форма гуммитовых выделений почти точно повторяет морфологию прожилков первичных минералов, а их химический состав качественно отражает состав первичных минеральных ассоциаций. Однако находки гуммитовых прожилков ни в коем случае не могут характеризовать зону окисления всего месторождения.

Нельзя единичные находки прожилков интерпретировать изолированно от всех других особенностей окисленных руд, и прежде всего изолированно от сравнительного анализа мест находки гуммитовых прожилков и состояния зоны окисления рудного поля месторождения. Гуммитовые прожилки могут сохраняться в режимах рудоконтролирующей структуры или в местах послерудного окварцевания пород, тогда как рядом в более проницаемых участках рудоносные породы будут интенсивно промыты.

Нахождение таких минералов как трёгерит, фосфуранилит, ферганит или соднит также указывает на места выделения первичных минералов. Они образуются непосредственно по настуранам, коффиниту и ураниниту; если дробление рудных тел было интенсивным, гуммитовые прожилки не образуются, но трёгерит, фосфуранилит, ферганит и соднит иногда развиваются. Обнаружение их свидетельствует также о высокой концентрации урана в минералообразующих растворах.

Ванадаты уранила характерны для уранованадиевых руд. При этом значительное преобладание их в зоне окисления или наличие только ванадатов свидетельствуют о высоком содержании ванадия и даже резком преобладании его над ураном в неокисленных рудах. Содержание урана в такой зоне окисления мо-

жет быть выше его концентрации в неокисленных рудах. Присутствие силикатов, фосфатов и карбонатов уранила в окисленных частях месторождений свидетельствует о невысоком отношении  $U:V$  в первичных рудах, а в случае преобладания других минералов над ванадатами — и об отсутствии заметных концентраций ванадия в неокисленных рудах. В аридных районах в верхних горизонтах месторождений ванадаты иногда образуются и при отсутствии заметных концентраций ванадия в неокисленных рудах.

Большую трудность для определения минерального состава первичных руд по гипергенным минеральным ассоциациям представляют горизонты зоны окисления конечных стадий развития. В таких случаях при большой разнообразии минералов уранила на выходах в аридных районах распространены главным образом силикаты уранила, шрекингерит, фосфаты и арсенаты уранила типа ренардита (фосфуранкальцилит, арсенуранилит, ренардит и др.), иногда ванадаты типа тьюмунита.

Минералы типа ренардита всегда развиваются по слюдкам типа отенита. Расшировка такой зоны окисления аналогична вышеописанной, хотя установление минерального состава первичных руд по сопутствующим минералам других элементов в этом случае сложнее, так как они представлены минералами поздней стадии развития зоны окисления. Ярозит может быть полностью замещен лимонитом или даже гётитом, сульфаты меди — карбонатами, силикатами и др.

В пустынных и полупустынных районах в верхней части зоны гипергенеза часто регионально развиваются гипс, кальцит и другие сульфаты и карбонаты, специфические для этих районов. Шрекингерит — широко распространенный минерал начальных и средних стадий развития зоны окисления месторождений, содержащих сульфиды и залегающих в карбонатных породах, — обычный минерал конечной стадии окисления месторождений и рудопроявлений урана всех типов пустынных и полупустынных районов. При этом он часто развивается на некотором расстоянии (до 0,5—1 км) от первоисточника урана. На различных расстояниях от первоисточника отлагаются также ванадаты (карнитит, стрелкинит), силикаты типа болтвудита, урсилита и карбонаты (либигит, андерсонит и др.). К такому типу минеральных образований относятся месторождения и рудопроявления в калькретах.

Большую трудность для расшифровки минерального состава представляют зоны окисления конечных стадий развития с сильно выщелоченными верхними горизонтами, когда не обнаруживаются какие-либо минералы уранила. Особенно часто такое явление отмечается в гумидных регионах, бывает распространено и в аридных. В таких случаях индикаторами урана и сопутствующих элементов служат гиалиты, лимониты, окислы марганца, глинистые минералы, цеолиты, а на урано-фосфорных месторождениях кроме того апатит, вавеллит, миллисит, крандаллит и др. Тщательное исследование минералов-сорбентов урана может дать ценный материал для интерпретации выходов рудных тел.

Автор сравнил результаты спектральных анализов лимонитов и окислов марганца, отобранных на молибдено-урановом месторождении, с анализами из некоторых рудопроявлений и аномалий аридного района. Лимониты и окислы марганца месторождения при высоком содержании урана обогащены свинцом, молибденом и мышьяком. В них часто в повышенных количествах отмечаются иттрий, цезий, лантан, цирконий и др.

Высокие концентрации урана и свинца обнаружены в лимонитах и окислах марганца ряда рудопроявлений, но в них содержания молибдена и мышьяка ниже. На некоторых рудопроявлениях в пробах лимонита и окислов марганца, как и на изучавшемся месторождении, содержание свинца достигает 0,3—1%. Однако лимониты и окислы марганца этих рудопроявлений обладают низкими концентрациями урана (среднее 0,00 п%), тогда как на изучавшихся месторождениях и рудопроявлениях оно высокое (>0,01%).

На некоторых аномалиях при высоком содержании урана в лимонитах значительных концентраций каких-либо элементов-спутников урана не отмечается. Обогащение их ураном произошло, по-видимому, в результате сорбционных процессов, при этом первоисточник урана не всегда можно установить. Высокие содержания элементов-спутников урана (свинец, молибден, цинк, реже мышьяк и др.) в лимонитах и окислах марганца при низком содержании урана (до тысячных долей %), характерны для полиметаллических рудопроявлений.

Следовательно, анализируя содержание урана и его элементов-спутников в лимонитах и окислах марганца, можно получить ценную информацию о составе руд, по которым они формировались, а также отличить минералы-сорбенты, образованные по урановым рудам от лимонитов и окислов марганца, обогащенных ураном в результате гипергенных процессов и не связанных непосредственно с окислением урановых руд.

#### **ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОСТАТОЧНЫХ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ**

Еще С. С. Смирнов указал на важность получения и правильного интерпретирования данных по остаточным первичным минералам для познания состава сульфидных руд. Это замечание верно и для урановых месторождений. Наличие остаточных сульфидов, настурана и других первичных минералов урана в поверхностных выходах рудных тел ни в коем случае не говорит о том, что зона окисления на месторождении является слабо развитой. Уже были отмечены случаи (см. гл. 4, пример VIII), когда были встречены прожилки гидронастурана у поверхности, хотя зона окисления месторождения оказалась интенсивно выщелоченной на значительную глубину.

Следовательно нельзя единичные находки неокисленных минералов интерпретировать изолированно от всех других особенностей

окисленных руд, и прежде всего оторванно от сравнительного анализа характера мест находок неокисленных минералов, от характера зоны окисления в других местах. На некоторых месторождениях кварц-сульфидные прожилки отмечаются в сильно окварцованных породах, тогда как урановые рудные тела связаны с зонами дробления, имеющими простирание, совпадающее с направлением движения подземных вод. Месторождения расположены в районе с большой суммарной мощностью современной и древней зоны активного водообмена и зоны аэрации. Поэтому рудные тела промыты на значительную глубину, хотя в плотных окварцованных участках в пределах рудного поля сохранились кварц-сульфидные прожилки вблизи поверхности.

На некоторых месторождениях (см. гл. 4, примеры II и XI) настуран с гидронастураном были встречены на небольшой глубине от поверхности, в то же время на обоих месторождениях проявлена хорошо выраженная, а на одном месторождении (пример XI) и очень глубокая (>550 м) зона окисления. Такие примеры, число которых легко увеличить, достаточно убедительно говорят о том, что в интерпретации единичных находок реликтов первичных минералов в приповерхностных частях месторождений следует подходить осторожно, привлекая максимальное количество данных по особенностям приповерхностных частей рудных тел.

Изучение неокисленных минералов очень важно и для оценочных работ (этот вопрос более детально рассматривается ниже). Как установлено в последние годы, признаком значительного масштаба оруденения является многостадийность минералообразования с преобладанием в составе руд настурана, коффинита и браннерита при наличии уранинита и урансодержащего апатита. При этом отмечается многостадийное выделение урановой минерализации с образованием многочисленных минеральных ассоциаций и многообразных генераций. Анализируя реликты первичных и ассоциации вторичных минералов, можно достаточно надежно установить, насколько полно эти признаки присутствуют во вскрытых горными выработками интервалах окисленных руд.

## **К ОЦЕНКЕ АНОМАЛИЙ И РУДОПРОЯВЛЕНИЙ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА**

Перспективная оценка аномалий и рудопроявлений в зоне гипергенеза не может быть решена без выяснения их генетической природы. Между тем по вопросу о происхождении радиоактивных аномалий и рудопроявлений всегда существуют большие разногласия. Широкое распространение радиоактивных аномалий характерно для аридных районов. Согласно распространенной точке зрения подавляющая масса их представляет собой вторичные аккумуляции, описываемые как инсоляционные (эвапорационные) или как тип «каliche».

Теоретические представления о генезисе инсоляционных аккумуляций, разработанные Г. Беллом [1958], Л. С. Евсеевой,

А. Н. Перельманом, К. Е. Ивановым [1974], А. А. Ковалевым [1962] и др., сводятся к следующему. Если грунтовые воды залегают на глубине 2—3 м, реже несколько глубже, происходит интенсивное капиллярное подсосывание их к поверхности и испарение, которое сопровождается последовательным выпадением из раствора солей. Уран при этом осаждается в близповерхностных условиях вероятно в форме шрекингерита, карбонатов и силикатов уранила, образуя аномальные скопления при кларковом содержании урана в коренных породах. Возможности инсоляционных накоплений в приповерхностных условиях рассмотрены С. Г. Батулиным [1973 г.], А. В. Коченовым и А. А. Черниковым [1976].

Работы, выполненные автором в одном из аридных районов, показали, что подавляющее большинство радиоактивных аномалий изучавшегося района имеет ореольный характер и связано с повышенной концентрацией урана в коренных породах. Перераспределение урана в зоне гипергенеза приводит к его выщелачиванию, локальной концентрации, а также смещению ореолов на расстояния до 500 м, реже 1 км от первоисточника. Условия для накопления экзогенного урана без связи с концентрациями урана в коренных породах возникают лишь в исключительных случаях.

Наиболее часто экзогенные аккумуляции приурочены к озерным образованиям, насыщенным органическим веществом, торфяникам и углям. Урансодержащие рыхлые отложения, обогащенные органическим веществом, апатитом и пиритом, являются основным типом вторичных аккумуляций урана. Они охарактеризованы во многих работах. Накопление урана в торфяниках и апатитах происходит из вод, содержащих не менее  $5 \cdot 10^{-6}$  г/л урана. Такие аккумуляции могут не иметь непосредственной связи с урановой минерализацией в коренных породах. Вне связи с органическим веществом и апатитом возможности накопления урана из фоновых вод в зоне гипергенеза резко сокращаются, хотя имеются значительные промышленные запасы экзогенных аккумуляций урана в окислительной обстановке. Так, в 1972 г. в Западной Австралии в районе Соляных озер обнаружены уникальные по размерам (46 тыс. т  $U_3O_8$ ) гипергенные урановые месторождения в калькретах Иилирри [Langford F. 1974; Premoli C., 1976].

Калькреты (кальцикриты) — своеобразные известковистые породы аридных районов. Австралийские геологи определяют их как известковистые осадки аллювиальных русловых отложений. Подобные образования встречаются в юго-западной части США, на севере Аргентины, в Северо-Восточной Бразилии, Африке, пустынных и полупустынных районах Средней Азии и Казахстана. Но только в Австралии к ним приурочены крупные скопления карнотитовых руд. Калькреты Иилирри ассоциируют с окремневыми породами и эвапоритами и развиты в придонных частях

врезов крупной дренажной системы. Источником урана очевидно явились граниты, а ванадия — близлежащие латериты. Из этих пород уран и ванадий выщелачивались и отлагались в виде карнотита в трещинах калькретов, обладающих высокой водопроницаемостью и являющихся коллекторами вод, обогащенных ураном и ванадием.

Очень сходны с месторождениями Йилирри концентрации урана в провинции Музуг (Сомали), где карнотит выполняет трещины и пустоты в калькретах, мраморах и глинах приповерхностной зоны, ограниченной уровнем грунтовых вод [Образование месторождений урана, 1976]. Такие образования отмечаются и в аридных областях СССР. Близки к ним скопления урановых руд в четвертичных отложениях в пределах месторождений, залегающих в песках (см. гл. 3). Положение этих скоплений минералов уранила относительно рудных тел, расположенных в песчаниках, приводилось в литературе [Экзогенные эпигенетические..., 1965, см. рис. 97 и 98, с. 263].

Изучение аномалий и рудопроявлений аридной зоны СССР показало, что установление их генезиса требует комплекса исследований, включающих геологическую, минералогическую и гидрохимическую характеристику участка рудопроявления, металлометрическую и радиометрическую съемку его в масштабе 1 : 2000—1 : 10 000 с применением изотопных анализов. В результате таких работ устанавливаются геолого-структурная позиция аномального участка, геохимический тип минерализации, характер изменения коренных пород и природа радиоактивности, на основании которых решается вопрос генезиса аномалии и ее перспективность.

Рассмотрим некоторые методы, применяемые при оценке аномалий и рудопроявлений. Разработка геохимических и геофизических методов оценки аномалий продиктована стремлением дать быстрый, простой и дешевый способ отбраковки их при минимальном количестве горных выработок. Однако, изучая аномалию только этими методами в одном аномальном пункте, не учитывая вышеприведенных факторов, легко ошибиться в вопросе генезиса и оценки аномалии. В частности, смещенный ореол может быть принят за вторичную аккумуляцию, поскольку смещенные приповерхностные гипергенные аккумуляции обычно не содержат повышенных концентраций элементов-спутников урана, они залегают над породами с кларковыми содержаниями урана, имеют молодой возраст урановой минерализации и могут быть оторваны от рудоносных структур. Надежных геохимических и геофизических признаков для распознавания тех и других не существует. Вопрос о происхождении и оценке таких аномалий не может быть решен без установления характера источника урана. Геологическая, металлометрическая, гидрогеологическая и радиометрическая съемки аномального участка позволяют выявить источник приповерхностной аккумуляции и правильное интерпретировать генезис урановой аномалии.

В практике поисково-разведочных работ был случай; когда аномалии, являющиеся выходом рудных тел на поверхность, отнесли в аридном районе к инсоляционным проявлениям. Это подтверждалось даже результатами изотопного анализа свинца и радиоактивных элементов, а также методом радиационных дефектов в породах. Однако, как было установлено детальными геологическими работами, аномалии обнаруживали четкую связь с эндогенным оруденением, являясь выходом на поверхность ослабленного или выщелоченного ореола. При детальными работами на них обнаружены на некоторой глубине от поверхности аномальные количества  $Pb^{206}$  и повышенные содержания элементов-спутников урана.

Хорошо известные шрекингеритовые рудопроявления штата Вайоминг (США) также в течение длительного времени считались типичными приповерхностными образованиями, не связанными с каким-либо промышленным скоплением урана на глубине [Белл К., 1958 г.]. Д. Шеридан и др. [Sheridan D. M., e. a. 1961], изучавшие их детально, поставили под сомнение такое представление о генезисе шрекингеритовых проявлений. Позже в этом регионе были открыты крупные месторождения урана в конгломератах, песчаниках и известняках [Bailey R. V., 1969; Rackley R. I., 1972; Гэршман И. Н., 1973; и др.].

Только проведение целого комплекса оценочных работ, обязательно включающих минералого-геохимическую и геологическую характеристику аномального участка, могут исключить возможность неверной интерпретации генезиса аномалии и ее оценки.

Однако оценка, связанная с происхождением аномалий или рудопроявлений, и отнесение их к определенному генетическому типу еще не решают вопроса их промышленной значимости. Оценка масштаба оруденения по выходу рудного тела на поверхность — задача комплексная, осуществляемая на основании анализа геолого-структурной позиции аномального поля, характера и интенсивности окolorудных изменений вмещающих пород, определения величины эрозионного среза рудного блока и др. Минералого-геохимическим методам при этом принадлежит одна из ведущих ролей. В частности, этими методами устанавливается остаточный ореол и его размеры. Величина остаточного ореола необходима для определения продуктивности приповерхностного ореола, который позволяет с известным приближением определить возможные запасы металла в оцениваемом рудопроявлении.

По данным А. П. Соловова [1959], количество металла во вторичном ореоле (в % для сечения или в тоннах для площади) при мощности слоя в 1 м соответствует количеству металла, содержащегося в рудном теле и его первичном ореоле до выветривания, если при этом процессе не происходило его преимущественного выноса или привноса. В погребенных гидротермальных месторождениях ряда районов продуктивность вторичного ореола имеет высокую устойчивость в зоне гипергенеза и хорошо совпа-

дает по запасам урана в рудном теле [Еремеев А. Н., 1963; Закономерности размещения..., 1977]. В экваториальных и субэкваториальных поясах при формировании глинистой коры выветривания месторождение претерпевает интенсивную проработку (см. гл. 2), однако часто значительного выноса урана из зоны окисления не происходит ввиду формирования приповерхностного защитного слоя. Слабое гипергенное перераспределение отмечается иногда и в других районах (см. гл. 4).

А. П. Соловов предложил для перехода от продуктивного горизонта к возможным запасам в рудопроявлении использовать соотношение  $Q=1/kqH$ , где  $Q$  — запасы урана в рудопроявлении;  $q$  — запасы урана в продуктивном горизонте в тоннах;  $k$  — коэффициент пропорциональности между продуктивным ореолом и рудным телом месторождения для слоя в 1 м;  $H$  — целесообразная глубина подсчета запасов. Величина  $H$  определяется суммой геологических факторов, морфологией рудных тел и др.

А. Н. Еремеев отмечает, что при определении  $H$  необходимо учитывать различные геологические факторы и, в частности, возможный уровень эрозионного среза рудопроявления. Если объект глубоко эродирован и сохранилась только его нижняя часть, при неправильном выборе  $H$  будут даны резко завышенные показатели и, наоборот, если на уровне эрозионного среза выходят частично вскрытые рудные тела, то продуктивность ореола будет крайне низкой.

Величина  $k$  устанавливается экспериментально. Для некоторых месторождений она близка к единице. Однако для сильно выщелоченных или, наоборот, обогащенных зон окисления эта величина должна устанавливаться эмпирически. Для определения интенсивности перераспределения урана можно применять минералого-геохимические методы с использованием изотопных определений радиоактивных элементов и свинца в минералах и пробах пород, отобранных из поверхностных горных выработок.

По минеральному составу зоны окисления можно расшифровать состав первичных руд и установить качественное направление процессов гипергенеза. Использование данных изотопных анализов позволяет количественно охарактеризовать интенсивность перераспределения урана в различных горизонтах зоны гипергенеза. В молодых зонах окисления интенсивность выщелачивания определяется по соотношению равновесия в отношениях  $U/Ra$ ,  $U/Io$ ,  $U^{234}/U^{238}$ . Выщелоченные зоны окисления характеризуются смещением равновесий в сторону преобладания  $Ra$ ,  $Io$  и  $U^{234}$ , обогащенные — наоборот. Величина смещения свидетельствует об интенсивности выщелачивания либо обогащения. В древних зонах гипергенеза необходимо определение кроме того  $Pb^{206}$ . При проведении изотопных исследований следует лишь иметь в виду следующие моменты. Сравнительно высокая стоимость изотопного анализа требует рациональной методики опробования. Как известно, мощность вкрест простирания рудного выхода, с которым связана первичная концентрация урана, иногда не пре-

вышает 1—1,5 м. Кроме того, в самом верхнем интервале выхода рудного тела радиогенный свинец может быть выщелочен с последующим наложением молодой минерализации (см. рис. 10 и 15). При отборе проб по определенной сетке со строго фиксированными интервалами, независимо от интенсивности гипергенного изменения рудного выхода, остаточный ореол может быть пропущен.

Наиболее рационально в данном случае опробование с учетом таких геологических особенностей выходов рудных тел на поверхность: величина радиоактивности, минеральный состав, содержание элементов-спутников урана, представительность горизонта опробования. Представительным горизонтом опробования во многих районах является нижняя часть щебенистой коры выветривания и коренные породы. Из осветленной глинистой коры выветривания  $Pb^{206}$  интенсивно выщелачивается. Кроме того ввиду миграции промежуточных продуктов распада урана, локально может накапливаться радиогенный свинец на некотором удалении от первоисточника. Поэтому радиогенные исследования следует вести в сочетании с традиционными минералогическим и геохимическим изучением приповерхностных горизонтов.

Как показано выше, на урано-молибденовых месторождениях молибден, так же как свинец и мышьяк, по сравнению с ураном обладает значительно меньшей подвижностью. На урано-фосфорных месторождениях менее подвижны: фосфор, цирконий, торий и редкие земли; на собственно урановых месторождениях — редкие земли и общий свинец сохраняются в повышенных количествах даже в тех случаях, когда уран выщелочен до тысячных, десятитысячных долей процента. В нашей практике был случай, когда скважина, заданная под остаточный ореол, не вскрыла повышения радиоактивности. Геохимическое изучение керна скважины показало, что предполагаемый рудоносный интервал керна содержит высокие количества молибдена, валового свинца и редких земель; изотопный анализ проб этого интервала показал аномальные концентрации  $Pb^{206}$ , содержание урана, рассчитанного на радиогенную добавку свинца, соответствует промышленным концентрациям металла. Поэтому все интервалы скважин или поверхностных горных выработок, в которых наблюдается гипергенная проработка и присутствуют повышенные концентрации элементов-спутников урана, должны опробоваться на изотопные исследования даже в случае отсутствия повышенной  $\gamma$ -активности.

Наличие скоплений таких минералов как фосфаты, арсенаты уранила типа отенита, гуммитовые прожилки и гнезда или урансодержащие вульфенит, повеллит, алюмофосфат всегда свидетельствует об образовании их на месте первоисточника или в непосредственной близости от него. Обнаружение урансодержащих лимонитов и окислов марганца, обогащенных элементами-спутниками урана, также фиксирует места первичной минерализации. При этом шрекингерит, ванадаты уранила, силикаты типа

болтвудита присутствуют как в выщелоченных, так и в обогащенных зонах окисления, тогда как урансодержащий повеллит, вульфенит, так же как лимониты и окислы марганца, обогащенные элементами-спутниками урана и особенно редкими землями, при отсутствии минералов уранила развиваются в выщелоченных зонах гипергенеза.

Использование изотопных исследований в сочетании с геохимическими и минералогическими данными дает надежные критерии для оценки интенсивности перераспределения урана в зоне гипергенеза. Поэтому с учетом этих данных продуктивность вторичного остаточного ореола можно использовать при оценке выщелоченных или обогащенных зон окисления. Выщелоченные протяженные зоны окисления, как показано в гл. 4 данной работы, сменяются в вертикальном разрезе вниз зонами цементации, содержание урана и размеры рудных тел в которых во многих случаях в несколько раз превышают содержание урана и размеры первичных рудных тел. Этот факт необходимо учитывать при оценке и разведке месторождений.

#### ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГЛУБИНЫ РАЗВИТИЯ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

Определение глубины развития зоны гипергенеза представляет одну из актуальнейших задач при оценке и разведке месторождений. На урановых месторождениях, как и на сульфидных, известны различные примеры: от таких, когда зона гипергенеза имеет незначительную вертикальную мощность, до случаев, в которых зона окисления прослеживается на глубину более 650 м от поверхности (пример IV, см. гл. 4), простираясь иногда в приморских районах на 100—150 м ниже современного уровня Мирового океана.

В одних случаях зона окисления выщелочена практически полностью, в других — только окисленные руды являются промышленно ценными (см. гл. 4, пример IV; калькреты Австралии и др.) и составляют крупные запасы урана. Естественно в связи с этим, что вопрос об определении глубины развития зоны гипергенеза становится одним из основных при оценке рудопроявлений и разведке месторождений. Для его решения должны учитываться все региональные и локальные факторы, регулирующие интенсивность процессов гипергенеза, разбор которых произведен выше. Поэтому здесь мы подчеркнем лишь основные положения, вытекающие из вышеизложенного. До самого последнего времени в литературе зону окисления ограничивают уровнем грунтовых вод, поэтому необходимо в первую очередь еще раз категорически подчеркнуть, что не только современный уровень грунтовых вод никогда не определяет границы зоны окисления, но и современная зона активного водообмена может не определять глубины развития зоны окисления и цементации, так как свободный растворенный кислород подземных вод всегда отмеча-

ется ниже их уровня, а наблюдаемая в настоящий момент гидрохимическая зональность является отражением современного климата, рельефа, тектоники, тогда как зона гипергенеза в большинстве случаев сформировалась в более ранние геологические периоды. Современные процессы в этих случаях накладываются на более древние.

Для формирования глубокой зоны окисления конечной стадии развития необходимо длительное пребывание месторождения в зоне интенсивного водообмена в условиях конечных и средних стадий морфогенеза. Большинство известных на настоящий момент глубоких зон окисления СССР вертикальной мощности 300 м и более развиты в слаборасчлененных или предгорных районах. Особенно часто глубокие зоны окисления отмечаются в пограничной полосе между горными сооружениями и впадинами, где сочетание длительности процессов окисления, интенсивной и глубокой циркуляции подземных вод с близостью области разгрузки создает наиболее благоприятные условия для развития процессов гипергенеза. На границе гор и впадин наиболее интенсивно проявлены и тектонические подвижки, следовательно, здесь создается и наибольшая проницаемость вмещающих пород.

Криогенные явления приостанавливают современные процессы гипергенеза, однако их нельзя рассматривать как отрицательный фактор для развития окислительных процессов. В районах с конечными и средними стадиями морфогенеза, в которых отмечаются древние зоны окисления, криогенные процессы сыграли положительную роль, так как промерзание и оттаивание пород в периоды оледенения и межледниковых тепловых максимумов сопровождалось увеличением водопроницаемости рудоносных структур, а физико-химические явления при этом способствовали окислительным процессам (см. гл. 2).

Решающее значение для интенсивности и глубины развития зоны окисления имеют минеральный состав руд, водопроницаемость и трещинная тектоника месторождения, особенно его послерудная нарушенность. Все эти факторы рассмотрены в вышеизложенном материале. Поэтому ниже мы подчеркнем лишь следующие обстоятельства, которые необходимо учитывать прежде всего при прогнозе глубин развития окисленных руд.

Глубокие интенсивно проявленные зоны окисления характерны для легководопроницаемых рудоносных структур, лишенных заметных количеств минералов, содержащих элементы переменной валентности и расположенных в среднегорных, низкогорных, предгорных и реже в высокогорных районах. Глубокие зоны окисления вертикальной мощности более 650 м наблюдаются часто на месторождениях, рудные тела которых приурочены к интенсивно цеолитизированным гранитам, а также на стратиформных месторождениях, руды которых приурочены к пластам песков и содержат низкие концентрации органического вещества и пирита. Зона цементации на таких месторождениях проявляется отчетливо, но не всегда. Иногда процессы гипергенного перераспреде-

ния урана ограничиваются окисленными рудами. Граница окисленных руд и зона цементации могут располагаться в таких случаях значительно ниже местного базиса эрозии.

На большей части территории альпийских горно-складчатых областей зона окисления конечной и средней стадии развития имеет небольшую мощность. Нижняя граница ее часто не достигает уровня грунтовых вод и располагается выше местного базиса эрозии. В этих областях часто древние зоны цементации выведены в область циркуляции вод, содержащих свободный растворенный кислород.

В плотных слабоводопроницаемых рудах любых физико-географических условий и любого минерального состава зона гипергенеза проявляется слабо. Зона окисления на сульфидных и сульфидно-урановых месторождениях так же как и на месторождениях, руды которых содержат повышенные количества органического вещества, имеют значительно меньшую вертикальную мощность, при прочих равных условиях, чем на собственно урановых, урано-фосфорных и урано-титановых месторождениях.

Барсуков В. Л. Кварцево-кальцито-настурановые жилы Рудных гор и место в них коффинита. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., Атомиздат, 1967, с. 150—195.

Белова Л. Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. — М., Недра, 1975. 157 с.

Васильева Э. Г. Моделирование процессов осаждения урана, селена и молибдена при взаимодействии металлонесных кислородных вод с встречающимися потоками газообразных восстановителей. — Литология и полезные ископаемые, 1972, № 6, с. 54—67.

Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. I—V, М., Изд-во АН СССР, 1954—1960. 3094 с.

Геология гидротермальных урановых месторождений/Ф. И. Вольфсон, Н. С. Зонтов, В. И. Казанский и др. М., Наука, 1966. 442 с.

Германов А. И. Уран в природных водах. — В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 290—336.

Гидрохимический метод поисков рудных месторождений/Е. Е. Белякова, А. А. Резников, Л. Е. Крамаренко и др. М., Госгеолтехиздат, 1962. 268 с.

Готман Я. Д., Полякова В. М., Мигута А. К. Новое в браннерите и продуктах его окисления. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 20, 1971, с. 76—87.

Гэршман И. Н. Урановые месторождения штатов Вайоминг и Южная Дакота. — В кн.: Рудные месторождения США, т. 2. М., Мир, 1973, с. 495—506.

Данчев В. И., Стрелянов Н. П. Экзогенные месторождения урана. М., Атомиздат, 1979. 245 с.

Евсеева Л. С., Перельман А. И., Иванов К. Е. Геохимия урана в зоне гипернеза. М., Атомиздат, 1974. 280 с.

Еремеев А. Н. Принципы методики поисков погребенных месторождений. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 5—20.

Жидикова А. П., Ходаковский И. Л. Физико-химические условия совместного осаждения настурана и молибдена. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах, ч. 2. Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1972, с. 34.

Жильцова И. Г., Карпова Л. Н. О поведении урана в процессе формирования зоны окисления урано-молибденовых месторождений (экспериментальные данные). — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах, ч. 2. Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1972, с. 41—42.

Жубен Ф., Джеймс Д. Урановый район Алгома. — В кн.: Структурная геология рудных месторождений Канады. М., Мир, 1964, с. 276—278.

Закономерности размещения месторождений урана и методология их оценки/А. Н. Еремеев, Н. С. Зонтов, Н. П. Лавёров, М. В. Шумилин. — Nucl. Power and Fuel Cycle Proc: Int. Conf., Salzburg, 1977, vol. 2. Vienne, 1977, с. 329—351.

Зонтов Н. С. О зоне окисления вюрмского времени в Норильском месторождении медно-никелевых сульфидных руд. — Докл. АН СССР, т. 129, № 2, 1959, с. 405—408.

Иванов О. П. Основные факторы развития зон окисления сульфидных месторождений в условиях многолетней мерзлоты. — Геохимия, 1966, № 9, с. 1095—1105.

Казицын Ю. В. Кристаллооптическое и рентгеновское исследование пригнита. — В кн.: Материалы Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та. Минерал. сборник 2, 1961, вып. 45, с. 117—124.

Каширцева М. Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. — М., Недра, 1970. 152 с.

Ковалев А. А. Эвапорационные рудопроявления урана в аридных районах. — Вестник АН КазССР, 1962, № 3, с. 204.

Константинов М. М., Куликова Е. Я. Урановые провинции. М., Атомиздат, 1960. 306 с.

Копченко Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А. Стадийность изменения тонкодисперсного настурана в альбититах. — Труды Минер. музея им. А. Е. Ферсмана, 1975, вып. 24, с. 68—78.

Копченко Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А. К вопросу о ненадкевтите. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, вып. 4, с. 387—395.

Коченов А. В., Черников А. А. К вопросу о природе поверхностных концентраций урана в аридных районах. — Литология и полезные ископаемые, 1976, № 1, с. 139—147.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1969. 239 с.

Кэткарт Ж. Б. Распределение и залегание урана в известково-фосфатной зоне в континентальных фосфатных галечниках Флориды. — Материалы Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955, т. 6. М., Госгеолтехиздат, 1958, с. 596—608.

Лаверов Н. П., Барсуков В. Л. Урановые месторождения Аллигейтор Риверс (Северная Австралия). — Геология рудных месторождений, 1977, т. 49, № 2, с. 16—32.

Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования. М., Недра, 1975. 248 с.

Лукашев К. И., Лукашев В. К. Геохимия зоны гипергенеза. Минск, Наука и техника, 1975. 424 с.

Матвиенко В. Н., Муканов К. М. Зона окисления медноколчеданных месторождений Мугуджар. — Изв. АН КазССР. Сер. геол. 6, 1968, с. 26—34.

Малышев В. И., Шарков Ю. В., Соколова З. А. Опыт применения изотопного анализа для изучения процессов выветривания и ореолообразования на различных ураноносных участках в горно-таежной зоне. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., Атомиздат, 1971, с. 39—55.

Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957. 219 с.

Минералогические типы зон окисления гидротермальных урановых и сульфидно-урановых месторождений СССР/Г. С. Грицаенко, Л. Н. Белова, Р. В. Гецова, К. Т. Савельева. — В кн.: Труды 2-ой Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, с. 69—84.

Минералогия, геологические и физико-химические особенности образования урантитанатов/К. Г. Королев, А. К. Мигута, В. М. Полякова и др. М., Недра, 1979. 144 с.

Наумов Г. Б. Поведение радиоактивных элементов в гидротермальных процессах. — В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск, Наука, 1975, с. 155—161.

Нерсисова З. А., Цытович Н. А. Незамерзшая вода в мерзлых грунтах. — В сб.: Доклады на междунар. конф. по мерзлотоведению. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 62—70.

Образование месторождений урана. М., Мир, 1976. 762 с.

Олсмен П. Процессы окисления и обогащения в марганцевых месторождениях района Бютт. — Бюлл. науч.-техн. информ., 1958, № 5 (17). 41 с.

Основные черты геохимии урана. Ред. А. П. Виноградов. М., Наука, 1963. 352 с.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., Недра, 1968. 331 с.

Покалов В. Т., Орлов В. Г. Поведение молибдена в зоне окисления. — Геохимия, 1974, № 4, с. 616—621.

Полякова В. М., Мигута А. К. Коффинит из рудопроявления браннерита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 21. М., Наука, 1972, с. 195—200.

Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана/А. Н. Токарев, Е. Н. Куцель, Т. П. Попова и др. М., Недра, 1975. 556 с.

*Серебрякова М. Б.* Опыт применения физико-химических методов для экспериментального определения форм нахождения урана в подземных водах. — Геохимия, 1964, № 9, с. 926—936.

*Сидоренко Г. А.* Кристаллохимия минералов урана. М., Атомиздат, 1978. 216 с.

*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 С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1951. 334 с.

*Соловов А. П.* Основы теории и практики металлометрических съемок. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1959. 266 с.

*Стац М., Остеруолд Ф.* Уран в месторождениях плавикового шпата в Томас Рэйндж, штат Юта. — В кн.: Материалы Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955, т. 6. М., Госгеолтехиздат, 1958, с. 327—331.

*Тугаринов А. И., Ходаковский И. Л., Жидикова А. П.* Физико-химические условия образования молибдена в гидротермальных уран-молибденовых месторождениях. — Геохимия, 1973, № 7, с. 975—984.

*Тютюнов И. А.* Процессы изменения и преобразования почв и горных пород при отрицательной температуре. М., Изд-во АН СССР, 1960. 142 с.

*Условия образования урано-молибденовых минералов в зоне неполного окисления/К. В. Скворцова, Е. В. Копченова, И. Г. Жильцова, Г. А. Сидоренко.* — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1969, вып. 1, с. 29—40.

*Филиппов А. П., Каневский Е. А.* Окислительно-восстановительный потенциал и степень выщелачивания урана в сернокислых растворах. — Атомная энергия, 1964, т. 17, вып. 3, с. 205—208.

*Хейнрих Э.* Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., Изд-во иностр. лит., 1962. 604 с.

*Чайковский В. К.* Геология оловоносных месторождений Северо-Востока СССР. М., Госгеолтехиздат, 1960. 335 с.

*Чалов П. И.* О механизме образования неравновесных соотношений между естественными радиоактивными изотопами в уран- и торийсодержащих природных соединениях. — Атомная энергия, вып. 1, 1969, т. 27, с. 26—31.

*Чердынцев В. В.* Уран-234. М., Атомиздат, 1969. 308 с.

*Черников А. А.* Гипергенная зональность на сульфидно-урановых месторождениях и причины ее возникновения. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 70. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 162—181.

*Черников А. А.* Характер перераспределения урана и изотопов его радиоактивного распада в процессе гипергенного изменения урановых руд. — В кн.: Радиоактивные элементы в геологических процессах. Душанбе, изд. ГЕОХИ АН СССР, 1975, с. 183—184.

*Черников А. А., Сидоренко Г. А.* Новые данные о минералах, называемых фосфуранилитом, фосфураникальцилитом и фосфатным аналогом трёгерита. — В сб.: Минералы и парагенезисы минералов. Л., Наука, 1978, с. 168—174.

*Черников А. А., Сидоренко Г. А.* Новые данные по некоторым минеральным видам и условия образования силикатов уранила. — В сб.: Новые данные о минералах СССР, вып. 27. М., Наука, 1978, с. 147—160.

*Чухров Ф. В.* Зона окисления сульфидных месторождений степной части Центрального Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1950. 243 с.

*Чухров Ф. В.* Некоторые результаты изучения зоны гипергенеза рудных месторождений в СССР. — В кн.: Геохимия, минералогия, петрография, 1962. М., Ин-т науч. информ. АН СССР, 1964, с. 5—25.

*Шварцев С. Л.* О гидрогеохимическом методе поисков в северных заболоченных районах. — Геология и геофизика, 1965, № 7, с. 3—10.

*Шмаривич Е. М., Щеголкин В. Н.* Приразломное оруденение на пластообразных парагенезических месторождениях урана. — Сов. геология, 1972, № 10, с. 103—116.

*Экзогенные эпигенетические месторождения урана/С. Г. Батулин, Е. А. Головин, А. А. Черников и др. М., Атомиздат, 1965. 324 с.*

*Allan R. I., Hornbrook E. H.* Exploration geochemistry evaluation study in a region of continuous permafrost, Northwest Territories, Canada. — *Geochemi Exploration, CIM Spec.* vol. 11, 1971, p. 53—66.

*Bailey R. V.* Uranium deposits the Great Divide Basin—Crooks Gap area. Fremont and Sweetwater Counties, Wyoming. — *Contribs. Geol.* 1969, vol. 8, N 2, p. 105—120.

*Baptista A., Baptista N. R., Erichson de Oliwiera O.* A Kontribution to the study of the mineral uranospherite. — *Anais Acad. brasil. Cienc.*, 1962, vol. 34, N 1, p. 45—49.

*Chervet J.* Les minéraux secondaires. — In: *Les minerais uranifères français.* Paris, 1960, p. 89—304.

*Frondel C.* Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. — *Geol. Surv. Bull.*, 1958, 1064, 400 p.

*Gruner J. W.* New Data of synthesis of uranium minerals. U. S. Atomic Energy Comm. Tech. Inf. Service RMO—983, 10 ak Ridge, Tenn. 1952, 40 p.

*Kajitani K.* Genetical process of uranium minerals in the uranium ore deposits of the Ningyo—toge mine and its neighbourhiong. — *Rept. Govt. Industr. Res. Inst. Nagoya*, 1961, vol. 10, p. 431—445.

*Langford F.* A supergene origin for vein—tyre uranium ores in the light of the Western Australian calcrete — carnotite deposits. — *Econ. Geol.*, 1974, vol. 69, No 4, p. 516—526.

*Lenoble A., Gangloff A.* Introduction. — In: *Les minerais uranifères français et leurs gisements.* T. 2, 1962, 420 p.

*Martin J.* Fixation et transport de l'uranium par les substances humique. — *Rapport C. E. A.*, 1962, № 2141, 75 p.

*Premoli C.* Formation of and prospecting for uraniferous calcretes. — *Australian mining*, 1976, vol. 68, № 4, p. 13—16.

*Rackley R. I.* Environment of Wyoming Tertiary uranium deposits. — *Amer. assoc. petrol. geol. bull.*, 1972, vol. 56, № 4, p. 755—774.

*Rosholt I. N., Ferreira C. P.* Fractionation of uranium isotopes and daughter productus in uranium—bearing sandstone, Gas Hills, Wyoming. — *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 525—C“ 1, 1965, p. 58—62.

*Sheridan D. M., Maxwell C. H., Collier I. T.* Geology of the Lost Creek Schroeckingerite Deposits Sweetwater County, Wyoming. — *Geol. Surv. Bull.*, 1087—J. U. S., 1961, p. 391—478.

*Stugard F. I., Wyant D. G., Gude A. I.* Secondary Uranium Deposits in the United States. — *U. S. Geol. Surv. Circ.*, 220, 1952, p. 19—25.

*Vaes I. F., Guillemin C.* Mineraux d'uranium du Haut Katanga, Turvuren, 1959. 81 p.

*Walenta K.* On Studtite and its composition. — *Amer. Miner*, 1974, vol. 59, № 1—2, p. 166—171.

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава 1. Минералы урана и условия их образования . . . . .</b>	<b>5</b>
Минералы четырех-+ шестивалентного урана . . . . .	5
Минералы шестивалентного урана . . . . .	15
Уранаты . . . . .	16
Минералы уранила . . . . .	17
<b>Глава 2. Общие особенности зоны гипергенеза . . . . .</b>	<b>41</b>
Гидродинамическая и гидрохимическая зональность в приповерхностных частях земной коры . . . . .	42
Зональность в породах с положительной среднегодовой температурой . . . . .	42
Зональность и характеристика подземных вод области распространения многолетнемерзлых пород . . . . .	46
Химический состав подземных вод зоны гипергенеза . . . . .	48
Уран в подземных водах зоны гипергенеза . . . . .	60
Изотопный состав радиоэлементов в природных водах . . . . .	61
Форма нахождения урана в природных водах . . . . .	64
Другие факторы, определяющие характер развития гипергенных процессов . . . . .	67
Региональные факторы . . . . .	67
Локальные факторы . . . . .	92
<b>Глава 3. Процессы гипергенеза основных типов урановых месторождений . 94</b>	<b>94</b>
Гипергенные изменения собственно урановых руд . . . . .	94
Гипергенные изменения урано-сульфидных руд . . . . .	105
Гипергенные изменения урано-фосфорных руд . . . . .	118
Гипергенные изменения урано-ванадиевых руд . . . . .	128
Изменения урановых руд с органическим веществом . . . . .	133
<b>Глава 4. Особенности гипергенной зональности . . . . .</b>	<b>149</b>
Примеры гипергенной зональности на урановых месторождениях . . . . .	152
Месторождения с обогащенными зонами окисления в целом или отдельными ее горизонтами . . . . .	152
Месторождения без четко выраженных горизонтов перераспределения урана в зоне гипергенеза . . . . .	157
Месторождения с выщелоченными зонами окисления . . . . .	163
Использование вариаций изотопного состава для установления характера перераспределения урана в зоне гипергенеза . . . . .	170
Факторы, определяющие формирование гипергенной зональности . . . . .	182
<b>Глава 5. Особенности зон гипергенеза в их приложении к оценке и разведке урановых месторождений . . . . .</b>	<b>189</b>
Установление минерального состава первичных руд по минеральному составу зоны окисления . . . . .	189
Об использовании остаточных первичных минералов в зоне окисления . . . . .	193
К оценке аномалий и рудопроявлений в зоне гипергенеза . . . . .	194
Об определении глубины развития зоны гипергенеза . . . . .	200
Список литературы . . . . .	203

*АНДРЕИ АНДРЕЕВИЧ ЧЕРНИКОВ*

**Поведение урана в зоне гипергенеза**

Редактор издательства *Т. В. Колошина*  
Обложка художника *Ю. Г. Асафова*  
Художественный редактор *Е. Ю. Юрковская*  
Технический редактор *Н. С. Гришанова*  
Корректор *Т. В. Чирикова*

ИБ № 3311

---

Сдано в набор 04.12.80. Подписано в печать 04.09.81. Т-23825. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага кн.-журн. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 13,0.  
Усл. кр.-отт. 13,25. Уч.-изд. л. 15,31. Тираж 1000 экз. Заказ 781/7674—4. Цена 2 р. 30 к.

---

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19  
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»

3688

103-1

НЕДРА