

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
УРАНОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
В ОСАДОЧНЫХ
И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ
ТОЛЩАХ



МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ОСАДОЧНЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ТОЛЩАХ

*Под редакцией
академика АН УССР Я. Н. Белевцева
и д-ра геол.-минер. наук В. И. Данчева*



МОСКВА «НЕДРА» 1985



4673

Методы изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах/Под ред. Я. Н. Белевцева и В. И. Данчева.— М.: Недра, 1985. 323 с.

На основе современных представлений о строении и тектоническом развитии земной коры рассмотрены закономерности пространственного размещения урановых месторождений, дан структурно-тектонический анализ месторождений и рудных районов, приведены методики геохимического и палеогеографического исследования рудовмещающих толщ, выявления рудоконтролирующих зональностей в месторождениях различных генетических типов. Описаны гидрогеохимические методы и методики крупномасштабного специализированного картирования рудных полей и месторождений, а также разнообразные современные и традиционные методы лабораторного исследования руд и вмещающих пород. Приведены примеры использования отдельных методик и их сочетаний с целью определения генезиса месторождений.

Для геологов производственных и научно-исследовательских организаций.

Табл. 10, ил. 104, список лит.— 50 назв.

Рецензент: *Ю. А. Арапов*, д-р геол.-минер. наук
(Всесоюзный научно-исследовательский
институт химической технологии)

Предисловие

В связи с возрастающей ролью атомной энергетики в народном хозяйстве нашей страны в промышленную эксплуатацию вовлекается все большее число различных по генезису месторождений урана, являющегося до настоящего времени главным видом ядерного топлива. «Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года» предусматривается дальнейшее развитие атомной энергетики опережающими темпами, что ставит перед геологической службой страны новые задачи по обеспечению соответствующей сырьевой базы.

Геохимическая специфика урана, его значительная миграция и способность к образованию концентраций в различных условиях и разных зонах земной коры осложняют разработку научных основ прогнозирования месторождений урана. Решение этой задачи требует учета не только геолого-структурных особенностей месторождений, но и выяснения весьма тонких соотношений минералов урана как с породообразующими компонентами, так и с различными веществами, играющими часто подчиненную роль в породах, но являющимися его концентраторами. К последним в первую очередь относятся органические вещества в самых различных формах и проявлениях.

За последние двадцать лет в нашей стране и за рубежом появилось много литературы по геологии и методам поисков урановых месторождений. Непрерывно совершенствуются и методы исследования урановых руд, позволяющие более обоснованно трактовать их генезис и, следовательно, совершенствовать поисковые критерии. Активно используются новейшие достижения современной физики, способствующие изучению вещества не только на молекулярном и атомарном, но и на электронном уровнях.

Ввиду того что подавляющая часть новых методов исследования урана базируется на его высокой естественной радиоактивности, они очень специфичны, их не применяют при исследовании многих других полезных ископаемых и описываются они лишь в специальной литературе. Все это создает определенные трудности внедрения новых методов исследования не только в производственных организациях, но и научно-исследовательских институтах.

В данной работе авторы поставили перед собой задачу охарактеризовать современные методы изучения месторождений и руд урана, начиная с анализа геолого-структурных позиций и геофизических методов поисков до самых тончайших исследований состава и строения рудных минералов с помощью электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии, позволяющих внести существенные поправки в существующие до сих пор представления о минералогии экзогенных месторождений и о валентном состоянии урана в его окисных соединениях.

Различные методы исследования рассмотрены применительно к месторождениям урана, залегающим в осадочных и метаморфических толщах, в которых сосредоточена главная часть (80—90 %) миро-

вых запасов этого элемента. Вместе с тем многие из описанных методов могут использоваться и при изучении эндогенных месторождений. По научным результатам методы исследования можно условно разделить на две группы: а) аналитические, позволяющие установить состав и концентрацию рудных компонентов в породе или минерале, к которым можно отнести химические, радиометрические, частично геофизические и др.; б) аналитико-генетические, дающие возможность судить о развитии процесса рудообразования во времени и пространстве, выявлять источники рудного вещества, пути его миграции и основные этапы формирования рудных тел. К последним можно отнести методы радиографии, электропарамагнитной спектроскопии, некоторые виды изотопно-геохимических исследований.

Описанию методов исследования предшествует краткое изложение современных представлений о связи различных по генезису месторождений урана с определенными этапами развития земной коры.

Инициатором создания книги, организатором авторского коллектива, автором ряда разделов и одним из ответственных редакторов был доктор геолого-минералогических наук Владимир Иванович Данчев (1914—1982). Его огромный личный опыт изучения разнообразных урановых месторождений, глубокие знания, умение объединить специалистов различного профиля, направив их усилия для достижения общей цели, и большое человеческое обаяние способствовали целеустремленной работе авторского коллектива.

Авторы надеются, что публикация книги повлечет за собой создание аналогичных и может быть более специализированных по тематике работ, что несомненно окажет положительное влияние на развитие геологии урана. Все критические замечания и предложения по совершенствованию работы будут приняты с благодарностью.

Авторы весьма признательны чл.-корр. АН СССР Н. П. Лаверову, профессорам Ф. И. Вольфсону, А. Н. Еремееву, Ю. А. Арапову, д-ру геол.-минер. наук М. В. Шумилину за ряд полезных советов, а также д-рам геол.-минер. наук Ф. И. Жукову и Т. А. Лапинской, участвовавшим в окончательной подготовке работы к печати.

Часть I

УРАНОВОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ В ОСАДОЧНЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ТОЛЩАХ В ПРОЦЕССЕ ТЕКТОНИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение месторождений урана свидетельствует о том, что они могут создаваться в самых различных условиях на разных стадиях существования осадка и горной породы, из растворов разного генезиса и на разных этапах развития рудовмещающих геотектонических структур. Месторождения, локализующиеся в породах осадочного чехла, образуются на стадиях седиментогенеза (россыпи), диагенеза (в углерод- или фосфорсодержащих отложениях), экзодиагенеза (в угленосных или пестроцветных континентальных толщах), катагенеза (собственно эпигенетические — инфильтрационные месторождения). Существуют также месторождения, формирующиеся в несколько стадий литогенеза при участии как экзогенного, так и эндогенного источников урана — полистадийные и полигенные [5, 9]. В гипергенных условиях возникают рудные концентрации в изверженных и метаморфических образованиях, приуроченные к корам выветривания, линейным зонам окисления и цементации, зонам инфильтрации подземных вод по разломам, в карстовых системах и т. п.

Месторождения, находящиеся в пределах кристаллического основания щитов и платформ, возникают при метаморфизме, ультраметаморфизме пород и наложенных процессах тектоно-метасоматической активизации. Среди них выделяются метаморфизованные, метаморфические, ультраметаморфические месторождения и месторождения урана более поздних активизированных зон [3, 5].

Как и для многих других рудных полезных ископаемых, растворы, участвующие в формировании месторождений урана, могли быть ювенильными — мантийными, коровыми — метаморфогенными, вадозовыми (разогретыми водами глубинной циркуляции) или полигенными, т. е. образованными при смешении растворов различного происхождения [5].

Результаты изучения урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах свидетельствуют о связи месторождений различных генетических типов с геологическими формациями, возникшими в специфических условиях геотектонического развития земной коры.

В данной части рассмотрены закономерности размещения различных генетических типов месторождений урана с точки зрения концепции стадийного формирования земной коры. Это стало возможно после того, как сведения о геологическом строении континентальных блоков земной коры были дополнены принципиально новым фактическим материалом по геологическому строению океанического дна, составляющего $\frac{4}{5}$ поверхности земного шара. Основные положения со-

временных тектонических представлений изложены в ряде обобщающих работ [23, 24, 41].

А. В. Пейве и другие исследователи [41] выделяют три главные стадии развития земной коры и три типа строения земной коры, отвечающие им: океанический, переходный и континентальный. Они различаются структурой, палеогеографическими и палеотектоническими обстановками осадконакопления слагающих их пород, а также условиями метаморфизма и магматизма. На рис. 1 показаны пространственные связи, соотношения типов земной коры и приуроченность к ее элементам различных типов урановых месторождений.

С преобразованием океанической земной коры в переходную, а затем в континентальную связаны процессы магматизма, осадконакопления, метаморфизма, метасоматоза, неоднократная смена тектонического режима, что в свою очередь влечет за собой смену условий уранового рудообразования. Формирование континентальной коры — это направленный, необратимый процесс, отражающий эволюцию вещественного состава оболочек Земли. Начиная с рифея, геологические формации и геотектонические структуры обнаруживают большое сходство между собой; более древние докембрийские (дорифейские) формации отличаются гигантскими масштабами архейского и раннепротерозойского метаморфизма и гранитообразования. Это свидетельствует о специфике тектонического режима в раннем докембрии. Вместе с тем многие исследователи считают, что дорифейский тектогенез, так же как и более поздний фанерозойский, сходны, так как и в том и в другом случае формируются коры континентального типа [41].

2. СТАДИИ РАЗВИТИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ В ФАНЕРОЗОЕ И УРАНОВОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

Океаническая стадия

Океаническая стадия соответствует периоду становления и эволюции океанической коры, которая в современных океанах начала формироваться от 180—160 до 40—20 млн. лет назад. Для нее характерно отсутствие гранитно-метаморфического слоя и в этом ее главное отличие от коры континентальной. В океанической коре обычно присутствует меланократовый фундамент, который включает часть верхней мантии (третий, нижний, слой океанической коры), залегающий на фундаменте океанический чехол, состоящий из базальтов (второй слой), и осадочные отложения (первый, верхний слой). Геодинамические условия характеризуются преобладанием общего растяжения, а палеогеографическая обстановка подобна современным океанам. Смятые в складки и метаморфизованные образования океанической стадии слагают эвгеосинклинальные комплексы складчатых зон.

Мощность осадочных отложений первого слоя изменяется в больших пределах. Они выклиниваются у гребней срединно-океанических хребтов, достигают 0,5—1,0 км на абиссальных равнинах и превышают эти значения в абиссальных океанических впадинах. На формирование осадочных отложений влияют глубина океана, климат, цирку-

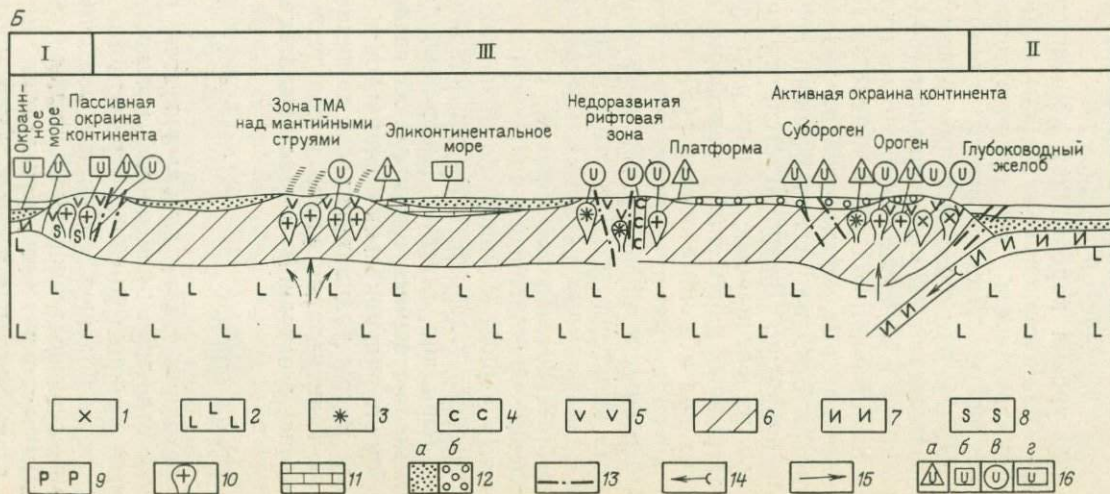


Рис. 1. Схематические разрезы (А, Б) через основные типы структурных элементов земной коры.

Типы земной коры: I — переходная, II — океаническая, III — континентальная; 1 — тоналиты и гранодиориты; 2 — граниты и щелочные граниты; 3 — недонасыщенные кремнеземом щелочные породы; 4 — карбонатиты; 5 — вулканические породы; 6 — континентальная; 7 — океаническая; 8 — в условиях высоких температур, 9 — в условиях высоких давлений; 10 — верхняя мантия; 11 — известняки; 12 — осадочные породы; флиш (а), моласса (б); 13 — тектонические разломы; направление движений: 14 — тектонических, 15 — вещества верхней мантии; 16 — месторождения урана: а — экзогенные, б — метаморфогенные, в — гидротермальные, г — специализированные на уран осадочные формации

ляция течений, гидродинамический режим бассейна осадконакопления, поступление пирокластического и терригенного материала. Выше уровня карбонатной компенсации отлагаются преимущественно карбонатные осадки — нанофоссиловые или фораминиферовые илы. Содержание урана в них в среднем $1,4 \cdot 10^{-4} \%$ [38]. В отдельных впадинах, характеризующихся застойным режимом, средние содержания урана возрастают. В кокколитовых илах глубоководных впадин Черного моря содержания урана в среднем составляют $25 \cdot 10^{-4} \%$ [1, 47]. В подобных условиях отлагаются также черные глины, обогащенные органическим веществом. Нижнемеловые черные глины (эвксинская фация) обнаружены при глубоководном бурении в Атлантическом и Индийском океанах.

Ниже уровня карбонатной компенсации отлагаются кремнистые осадки — радиоляриевые илы или глубоководные красные глины. Первые характерны для приэкваториальной зоны, вторые — для аридных поясов. Диатомовые илы обогащены аморфным кремнеземом (50—67%), органическим веществом (10—14%), фосфором (1,5—3, иногда 15—20%) и ураном ($30 \div 60 \cdot 10^{-4} \%$). Среднее содержание урана в красных глубоководных глинах $4 \cdot 10^{-4} \%$, в некоторых океанических впадинах оно повышается до $15 \cdot 10^{-4} \%$.

В центральных частях океанов ураноносные осадки установлены на склонах Срединно-Атлантического хребта и на Восточно-Тихоокеанском поднятии. Предполагается, что уран, молибден и ванадий отлагались из ювенильных горячих растворов, излившихся по системам разрывных нарушений (трансформным разломам) в толщу океанических вод и донные осадки [46], сходные с более древними черными аргиллитами и кремнистыми сланцами, которые встречаются в офиолитовых комплексах. Примечательно, что залежи железомарганцевых конкреций на дне океанов, пространственно тяготеющие к зонам трансформных разломов, несколько обогащены (до $5 \cdot 10^{-4} \%$) ураном [18, 38]. Таким образом, океанической стадии свойственно накопление ураноносных карбонатных, карбонатно-кремнистых и глинистых черных сланцев, содержащих повышенные концентрации органического углерода, фосфора, ванадия, молибдена, меди, редких земель, бериллия, серебра. Представлениям о привносе урана ювенильными растворами противоречат сведения о чрезвычайно низком содержании радиоактивных элементов в мантии Земли. Источником главной массы урана являлась, по-видимому, вода океанов. Повышенные концентрации урана и сопутствующих ему элементов формировались в основном на стадии диагенеза (табл. 1).

Переходная стадия

Переходная стадия характеризуется наличием коры с невыдержанным строением, изменчивой мощностью «базальтового» слоя, локальным распространением «гранитного» слоя и неравномерной, местами очень большой мощностью осадочного чехла (см. рис. 1). Геодинамическая обстановка этой стадии отличается неравномерным локальным тектоническим скупиванием, на фоне которого возникают зоны вторичного растяжения. Формируются структуры типа совре-

Связь экзогенных месторождений урана с основными типами структурных элементов земной коры и стадиями ее развития в фанерозое

Стадия развития земной коры	Осадочные и океанические комплексы	Основные типы структурных элементов земной коры и главнейшие осадочные формации — показатели стадий развития земной коры	Специализированные на уран формации и месторождения урана
Океаническая	Эвгеосинклинальный	Срединно-океанические хребты; кремнистая, карбонатная, черносланцевая (аспидная)	Ураноносные углеродисто-кремнистые и углеродисто-глинистые отложения
		Абиссальные равнины и океанические впадины; глинисто-известняково-кремнистая	
Переходная	Эвгеосинклинальный	Окраинные моря; граувакковая, флишевая, терригенная, карбонатно-терригенная	Ураноносные углеродисто-кремнистые отложения, ураноносные фосфориты, прибрежно-морские россыпи
		Островные дуги; латеритовая, флишевая, андезит-туфогенно-граувакковая	Месторождения в сероцветных молассоидных и вулканогенно-осадочных формациях чехла
Переходная	Миогеосинклинальный	Глубоководные желоба; глубоководная пелагическая, флишевая	Не известны
		Пассивные окраины континентов; терригенная, угленосные лимническая и параллическая, глинисто-кремнистая, песчано-сланцевая	Экзодиагенетические месторождения в угленосных отложениях гумидных зон в элливиальной и дельтовой субфациях аридных зон, прибрежно-морские россыпи, ураноносные фосфориты и глинисто-кремнистые формации
Континентальная	Срединный массив	Срединные массивы, микроконтиненты; латеритная, терригенная, аллювиальная, угленосная лимническая, флишевая	На микроконтинентах — месторождения в терригенных сероцветных и угленосных формациях; в зонах тектоно-магматической активизации — в угленосных и пестроцветных молассоидах межгорных впадин; в суборогенах — эпигенетические инфильтрационные месторождения
	Орогенный	Орогены активных окраин континентов; флишевая, терригенно-карбонатная, угленосная лимническая, молассоидная	В орогенных вулканоплутонических поясах — месторождения в угленосных и пестроцветных молассоидах межгорных впадин, регенерированные в эффузивно-осадочных толщах; в суборогенах — инфильтрационные месторождения грунтовой и пластовой окислительной зональности и полигенные урано-битумные месторождения; в платформенном обрамлении — полистадийные месторождения в пестроцветных формациях

Стадия развития земной коры	Осадочные и океанические комплексы	Основные типы структурных элементов земной коры и главнейшие осадочные формации—показатели стадий развития земной коры	Специализированные на уран формации и месторождения урана
Континентальная	Орогенный	Орогены столкновения; флишевая, молассовая, угленосные параллическая и лимническая, терригенно-карбонатная сероцветная, аллювиальная, латеритовая, иногда кремнисто-карбонатная	Месторождения в угленосных и красноцветных молассах, эффузивно-осадочных толщах, в терригенно-карбонатных формациях остаточных бассейнов
	Платформенный	Платформы и щиты; латеритная, терригенная, угленосная лимническая, терригенно-карбонатная, карбонатная эпиконтинентальных морей	Ураноносные черные сланцы эпиконтинентальных морей, ураноносные фосфориты, костные брекчии; прибрежно-морские и аллювиальные россыпи, месторождения в угленосной аллювиальной и лимнической субформациях; месторождения в пестроцветных континентальных отложениях, ураноносные калькреты
Рифтогенная	Рифтогенный (тафрогенный)	Рифтовые зоны континентов; молассоидная, терригенная, угленосная параллическая, вулканогенно-терригенная, эвапоритовая, рифтогенных известняков	Россыпи, концентрации в угленосных молассоидах, ураноносные фосфориты и черные сланцы

менных островных дуг, краевых морей и глубоководных желобов, развитых в западном обрамлении Тихого океана. При этом древние эффузивно-осадочные и интрузивные образования островных дуг и краевых морей слагают эвгеосинклинальные, а терригенные толщи глубоководных желобов — многоэосинклинальные комплексы складчатых зон. К последним относятся также осадочные формации шельфов, континентальных склонов и подножий пассивных окраин континентов. Они характерны для расширяющихся океанов, по краям которых нет островных дуг и краевых морей (окраины атлантического типа). В переходную стадию постепенно формируется новый гранитно-метаморфический слой.

У побережий материков, в зонах подъема глубинных кислородсодержащих вод, ураном обогащены практически все разновидности пород (пески, алевриты, илестые отложения, ракушники), причем его содержание достигает $n \cdot 10^{-2} \%$ [38]. Уран связан с фосфатным и главным образом с углеродистым органическим веществом. Кроме того, в прибрежно-морских терригенных формациях континентального склона встречаются песчаные отложения, обогащенные монацитом, ураноторитом, цирконом, ильменитом и другими тяжелыми минералами.

Повышенные концентрации урана характерны также для отложенной глубоководной части окраинных морей. Здесь образуются углеродистые карбонатно-кремнистые формации с прослоями эффузивных пород основного и среднего состава. Выделяются ураноносные углерод- и фосфорсодержащие породы, причем в формациях окраинных морей, как и в океанических комплексах, преобладают ураноносные углеродисто-кремнистые и углеродисто-глинистые породы, а фосфориты имеют подчиненное значение. Средние содержания урана в породах карбонатно-кремнистой формации аналогичны содержаниям урана в подобных формациях абиссальных океанических равнин.

В некоторых случаях отложения окраинных морей распространяются на прилегающую часть континента, создавая единый ряд формаций, например в аридной зоне: красноцветно-терригенно-континентальная — красноцветно-терригенно-карбонатная прибрежно-морская — фосфоритоносная терригенно-карбонатная эпиконтинентальная моря — фосфоритоносная кремнисто-карбонатная окраинного моря. Именно эти формации характерны для пермского окраинного моря и материкового склона северо-западной части Североамериканской платформы [7, 20]. Зона фосфатонакопления располагалась здесь в 100—200 км западнее береговой линии. Ураноносные фосфорсодержащие породы ассоциируют с черными аргиллитами, кремнистыми породами, доломитами и мергелями (формация Фосфория).

Основная причина преобразования океанической и переходной коры в континентальную — ультраметаморфизм, который рассматривается как сложный процесс переплавления, перекристаллизации, магматического и метасоматического преобразования метаморфических (первичноосадочных и вулканогенных) пород в зонах поддвижения океанической коры под континенты — зонах Заварицкого — Беньофа.

Процесс формирования континентальной коры позволяет объяснить накопление в ней (преимущественно в гранитоидах) летучих и легкоплавких компонентов осадочных и эффузивных пород океанической коры, в том числе урана, тория и щелочей. Так, содержание урана в породах верхней мантии в 220 раз меньше, чем в породах гранитно-метаморфического слоя, и в 57 раз меньше, чем в базальтовом слое [5, 38]. Тория в породах верхней мантии почти в восемь раз меньше, чем в породах гранитно-метаморфического слоя, и примерно в два раза меньше, чем в базальтовом слое. Окиси калия в континентальной коре 2,9 %, а в современной мантии ее содержание в 100—1000 раз меньше. Гидрослюда осадочных пород при метаморфизме переходит в мусковит, а последний — в ортоклаз. В условиях ультраметаморфизма ортоклаз преобразуется в расплавы, а калий выносится, участвуя в метасоматозе и гранитизации.

Предполагается, что ураносодержащие океанические осадки, испытывавшие метаморфизм и переплавление, также теряли и уран, который выносился из подкоровых глубин, вероятнее всего с помощью щелочных флюидов — гранитизаторов. Таким образом, в сиалической части континентальной коры, в отличие от верхней мантии и базальтового слоя, накапливались значительные количества урана. В последующей геологической истории Земли гранитно-метаморфи-

ческий слой служил главным источником урана для образования различных генетических типов урановых месторождений.

Среди формаций островных дуг и глубоководных желобов, возникших на океанической коре, не известны толщи, обогащенные ураном, и урановые месторождения, синхронные с осадконакоплением.

В островных дугах, заложившихся на консолидированных складчатых блоках земной коры континентального типа, вулканогенно-осадочные образования переходной стадии начинаются терригенными, часто грубообломочными породами аркозового состава. Они перекрываются щелочными базальтами, кератофирами или андезитами и породами «контрастной» базальт-липаритовой формации. К осадочным отложениям, содержащим углефицированный растительный детрит, приурочены стратиформные месторождения урана. В пределах островных дуг, заложенных на фрагментах континентальной коры, возможно выявление урановых концентраций, образованных поствулканическими растворами, следующими за излиянием пород базальт-липаритовой формации. Источником урана, как и в случае формирования экзогенных месторождений, могут служить гранитоиды и, возможно, ранее сформированные урановые концентрации в породах складчатого фундамента.

На пассивных окраинах континентов дно постепенно погружается до глубины порядка нескольких сотен метров и образует зону шельфа, ширина которой достигает сотен километров. Для этой зоны характерна континентальная кора; мощность ее в сторону океана постепенно уменьшается. Здесь образуются терригенная формация с аллювиальной и дельтовой субформациями, а также угленосная лимническая и угленосная параллическая формации гумидной климатической зоны. Мощность шельфовых комплексов увеличивается в направлении океана; в этом же направлении наземные формации сменяются морскими.

Наибольший интерес среди отложений шельфа представляют прибрежно-морские россыпи урана, тория, циркония и титана. Они широко распространены вдоль побережья Северной и Южной Америки, Индии. Некоторые из них (монацитовые пески) имеют самостоятельное промышленное значение.

В области перехода от континента к океану с наземными угленосно-терригенными формациями гумидно-климатической зоны могут быть связаны экзодиагенетические месторождения урана. Благоприятна близость выходов кристаллического фундамента, содержащего массивы гранитоидов. В аридно-климатической зоне определенный интерес могут представлять пестро- и красноцветные песчано-глинистые отложения аллювиальной и дельтовой субформаций. Эти отложения формируются при наличии относительно возвышенного и расчлененного континентального побережья, тогда как при низком положении суши образуются соленосные формации. В пестроцветных терригенных формациях внутренних морей и, возможно, пассивных окраин континентов локализуются месторождения медистых песчаников и сланцев, содержащие уран и ванадий.

Между континентальными красноцветными (пестроцветными) формациями и карбонатными формациями открытого моря находятся отложения терригенно-карбонатной группы формаций, к которой приурочены месторождения ураноносных зернистых фосфоритов. Часто фосфоритоносные отложения прослеживаются из глубоководных морей в эпиконтинентальные мелководные морские бассейны. В сторону океана урансодержащая фосфоритоносная терригенно-карбонатная формация сменяется урансодержащей глинисто-кремнистой и кремнистой, которые также часто отличаются повышенным содержанием фосфора. Эти формации более типичны для континентального склона, они образуются при низком стоянии материков, когда терригенный материал с континента не поступает в большом количестве на континентальный склон или же полностью задерживается на шельфе из-за подводных валов и порогов тектонического происхождения. При поступлении терригенного материала в область склона и подножия континента образуются мощные (до нескольких километров) песчано-сланцевые серии, представленные сложным сочетанием флишевых и неритмичных отложений, иногда содержащих крупные линзы песчаников (подводные каньоны). В подобных песчано-сланцевых формациях экзогенные месторождения урана не известны.

В пределах континентального блока вблизи его пассивной окраины могут размещаться урановые месторождения, приуроченные к зонам разломов, возникших или активизированных в результате раскола и раздвижения континентов. К таким месторождениям, содержащим скорее всего регенерированные урановые руды, относятся некоторые месторождения Испанской Мезеты, имеющие возраст $190 \pm \pm 10$ млн. лет (в отличие от варисского возраста других месторождений срединных массивов Западной Европы). Особенность этих месторождений — наличие зон брекчирования, а также даек базальтов и андезитов, свидетельствующих о тектоническом режиме растяжения земной коры. Урановое оруденение сопровождается кварц-серцитовым изменением и гематитизацией вмещающих пород [20].

Комплексы континентального склона и подножия в стратиграфическом разрезе залегают на рифтогенных образованиях или на гранито-метаморфическом слое континентальной коры [41]. Образование их синхронно океанической и переходной стадиям палеоокеанической структуры.

Срединные массивы складчатых областей представляют собой фрагменты более древней континентальной земной коры. Выделяются микроконтиненты, которые отделились от крупных континентальных массивов в процессе формирования межконтинентальных рифтов, развившихся в океанические структуры, а также фрагменты, образовавшиеся при тектоническом сучивании, пододвигании древней континентальной коры под палеоокеанические комплексы или надвигании континентальных комплексов на палеоокеаническую структуру.

Для микроконтинентов характерны те же геологические формации, что и для крупных континентальных блоков. С терригенной аллювиальной формацией могут быть связаны небольшие россыпи ураниторийсодержащих минералов, а с угленосной лимнической, зале-

гающей на породах кристаллического фундамента,— незначительные экзодиагенетические концентрации урана.

Другой тип фрагментов древней коры, надвинутых или пододвинутых под палеоокеанические комплексы, широко распространен в линейных складчатых системах альпийского типа. В связи с аллотонным залеганием этот тип не имеет фациальных переходов к палеоокеаническим комплексам. С ним пространственно связаны флиш и олистострома, которые формируются перед фронтами покровов. Экзогенное урановое оруденение, которое могло бы возникнуть в данной тектонической обстановке, пока не изучено.

В процессе скучивания, складчатости и становления нового гранитно-метаморфического слоя фрагменты древней коры обоих типов подвергаются метаморфизму и гранитизации вместе с океаническими и переходными комплексами.

Особое металлогеническое значение имеют срединные массивы, которые в своей краевой части расположены над зоной Заварицко-го—Беньофа, отделяющей континентальную кору от океанической. В этом случае на крыльях фрагментов древней континентальной коры образуются вулканоплутонические пояса, весьма сходные с аналогичными поясами активных окраин континентов [14, 41]. В зависимости от мощности земной коры, ее строения, наличия в составе гранитно-метаморфического слоя тех или иных формаций и древних урановых месторождений при формировании вулканоплутонических поясов возникают многочисленные и разнообразные месторождения урана. На начальном этапе образуются сводовые поднятия разного порядка и компенсационные прогибы; синхронны с ними палингенные граносиениты, щелочные и нормальные граниты. К сиенитам приурочены в основном непромышленные урано-ториевые рудопроявления. Непосредственно в гранитоидах или вблизи них в метаморфических толщах локализуются месторождения олова, вольфрама, молибдена, висмута, кобальта, никеля и урана. Экзогенные месторождения тесно связаны с составом областей сноса (фундаментом), климатическими условиями, тектоническим режимом и отвечающими ему формациями осадочных пород.

На следующем этапе формируются сводово-блоковые поднятия и эрозионно-тектонические межгорные впадины, в которых накапливаются угленосные или пестроцветные (в аридной климатической зоне) молассоидные формации. Для этого этапа характерны интенсивные проявления андезитового, липаритового, трахилипаритового и трахидацитового вулканизма. Таким образом, создаются весьма благоприятные условия для образования многочисленных и генетически разнообразных типов месторождений урана. Среди экзогенных выделяются урановые, иногда молибден-урановые месторождения, сосредоточенные в молассоидах межгорных впадин. К эндогенным относятся весьма разнообразные гидротермальные и гидротермально-вулкано-генные месторождения урана в зонах щелочного метасоматоза и кислого выщелачивания. Значительную роль среди них играют месторождения с явно регенерированным ураном, источником которого служат экзогенные концентрации в молассоидах, урансодержащие гранитоиды и древние эндогенные месторождения.

После скучивания и последующей консолидации складчатой области, в пределах которой расположен срединный массив, тектонические движения «эпиplatformенного» этапа приводят к новому расчленению массива на блоки, формированию унаследованных или наложенных впадин. В межгорных грабенвидных впадинах образуются молассоиды и приуроченные к ним экзогенные урановые месторождения, в более обширных квазиplatformенных впадинах — экзодиагенетические месторождения урана в аллювиальной и угленосной лимнической формациях, а также более поздние экзогенные эпигенетические месторождения грунтовой и пластовой кислородной зональности. Магматизм характеризуется образованием крупных даек и субвулканических тел базальтоидов, приуроченных к протяженным разломам. Эндогенные месторождения урана не обнаруживают связи с магматизмом и имеют черты регенерации. Среди них выделяются месторождения уран-апатитовой, уран-цеолитовой формаций, а также своеобразные месторождения урана в осадочных породах (урановочерниевые, нингиоитовые, отенитовые), несущие черты как эндо-, так и экзогенного генезиса [27].

Континентальная стадия

Континентальная стадия развития земной коры охватывает все время существования материков, для которых характерна мощная и выдержанная кора континентального типа с повсеместно развитым гранитно-метаморфическим слоем. Палеогеографические условия континентальной стадии весьма разнообразны. Это расчлененная гористая или пенеппенизированная суша, которая обрамляется и частично расчленяется шельфовыми и эпиконтинентальными мелководными морями. В наземных, озерных или мелководных морских условиях формируется осадочный или вулканогенно-осадочный чехол platformенных плит, краевых прогибов и межгорных впадин.

Начало континентальной стадии характеризуется глобальным импульсом тектонического сжатия. При этом ранее возникшие участки гранитно-метаморфического слоя и фрагменты древней континентальной коры стягиваются в монолитные континентальные массивы и подвергаются повторной гранитизации, в результате которой происходит консолидация и увеличение мощности гранитно-метаморфического слоя.

Выделяют орогены столкновения (островной дуги с пассивной окраиной континента, двух континентов с окраинами одного или разных типов) и орогены активных окраин континентов кордильерского и андийского типов (см. рис. 1).

В складчатых областях, обрамляющих крупные океанические бассейны, процессы тектонического скучивания сопровождаются образованием зон Заварицкого — Беньофа. Над этими зонами в краевых частях континентов формируются вулканоплутонические пояса окраинно-континентального типа.

Таким образом, в результате тектоно-магматической активизации ранее консолидированной континентальной земной коры возникают эпиplatformенные орогенные пояса и области. Становление глыбо-

вых и сводово-глыбовых горных сооружений, тесно связано с формированием изгибов большого радиуса (десятки и сотни километров), протекает в условиях континентального режима, который только в отдельных, чаще всего глубоких пограничных впадинах, может быть морским. Поэтому для эпиплатформенных орогенов характерны преимущественно континентальные молассоидные формации, присущие континентальной стадии развития земной коры.

В состав вулканоплутонических комплексов, слагающих окраинные орогенические пояса, входят тесно связанные в пространстве и времени комагматические субаэральные эффузивы и субвулканические близповерхностные интрузии. Эффузивы находятся в тесном парагенезисе с молассоидами и вместе с ними заполняют межгорные впадины орогенов. Кроме того, эффузивные формации слагают самостоятельные вулканотектонические структуры.

Эндогенные месторождения урана, приуроченные к вулканоплутоническим поясам, образуются обычно через 10—30 млн. лет после прекращения вулканической деятельности и внедрения малых интрузий и даек. Эти месторождения относятся к формации зон щелочного метасоматоза и кислого выщелачивания [20]. Разнообразные урановые месторождения указанной формации распространены в средне- и позднепалеозойских, мезо- и кайнозойских вулканоплутонических поясах. В некоторых случаях в фундаменте присутствуют метаморфизованные урансодержащие углеродисто-кремнистые сланцы, которые могут рассматриваться как источник урана для эндогенных месторождений.

С точки зрения особенностей формирования экзогенного уранового оруденения в процессе образования эпиплатформенного орогенного пояса (области) четко выделяются два типа консолидированных сооружений. К первому типу относятся области с выведенным на поверхность кристаллическим или складчатым основанием — щиты, области завершённой складчатости. Экзогенное урановое оруденение здесь локализуется в орогенных осадочных формациях, выполняющих межгорные впадины. Второй тип объединяет области с платформенным чехлом, перекрывающим кристаллический фундамент, например плиты платформ и квазиплатформенные впадины орогенов. Экзогенные урановые месторождения активизированных областей второго типа локализуются не только в новообразованных наложенных грабенах, но и в осадочных породах более древнего платформенного чехла.

Месторождения, формирующиеся в этих условиях, обладают общими чертами с месторождениями в молассах и молассоидах наложенных впадин орогенов активизированных срединных массивов и орогенов столкновения (эпигеосинклинальных орогенов). Это объясняется сходством сводово-глыбовых структур, составом фундамента (в первую очередь наличием гранитоидов), полистадийным характером экзогенного рудообразования. Эндогенные процессы, связанные преимущественно с магматизмом и привносом глубинного тепла, в данных условиях приводят нередко к регенерации экзогенного уранового оруденения и образованию чернивео-настурановых (с ге-

матитом или пиритом) вкрапленно-прожилковых рудных тел и настуран-карбонатных жил.

Одновременно с накоплением молассоидов межгорных впадин в обрамлении эпиплатформенного орогена на кристаллическом фундаменте формируется платформенный чехол, сложенный аллохтонными платформенными формациями. Последние образуются в условиях эпейрогенеза и сопровождаются формированием диагенетических и экзодиагенетических месторождений.

Эпиплатформенный орогенез, проявляющийся в регионах с платформенным чехлом, характеризуется горстовыми поднятиями, сложенными породами складчатого фундамента, и разделяющими эти поднятия обширными впадинами — грабен-синеклизами. Обычно структуры этого типа представляют собой внешнюю часть орогенных вулканоплутонических поясов, наложенную на платформенный чехол континента, т. е. являются переходной областью между окраинным вулканоплутоническим поясом и платформой. Новообразованные грабен-синеклизы — это артезианские бассейны, а горстовые поднятия — области питания подземных вод (гидрогеологические массивы). Дифференцированные тектонические движения приводят к оживлению гидродинамических процессов, в связи с чем трещинные воды областей питания дренируются водопроницаемыми пластами осадочных пород в крыльях артезианских бассейнов, формируют пластовые воды, движущиеся в глубь артезианских бассейнов и далее к региональным или локальным областям разгрузки. В результате взаимодействия кислородсодержащих напорных вод с сероцветными породами, содержащими углестое органическое вещество и сульфиды железа, происходит окисление последних и формирование зон пластовой лимонитизации, на выклинивании которых располагается экзогенное эпигенетическое урановое оруденение. Это оруденение накладывается на сероцветные отложения любых фациально-палеогеографических поясов и фациальных зон платформ.

В настоящее время хорошо изучены и описаны эпигенетические инфильтрационные месторождения преимущественно в сероцветных автохтонных континентальных и морских отложениях, накопившихся в пределах внутренних частей платформ [5, 6, 12, 17, 26, 45]. Рудные тела этих месторождений имеют урановый, селен-урановый или молибден-урановый состав. При наложении зон пластового окисления на сероцветные, часто угленосные породы, сформировавшиеся в условиях гумидного климата, образуются эпигенетические уран-угольные месторождения [5, 6]. Экзогенные эпигенетические месторождения, локализованные в аллохтонных континентальных отложениях, менее известны, хотя они, по-видимому, довольно широко распространены. В первую очередь к ним следует отнести месторождения, на которых рудоконтролирующие зоны пластового окисления начинают развиваться от первично красноцветных или буроцветных пород подгорно-веерного пояса. В ряде случаев, по-видимому, эпигенетическое урановое оруденение накладывается на более ранние экзо- и диагенетическую минерализации урана, ванадия и меди в пестроцветных континентальных и дельтовых отложениях. Полистадийный

характер имеет и значительная часть уранового оруденения в молодом платформенном чехле, сформированном в результате активизации срединных массивов, щитов и областей завершённой складчатости. В результате новых стадий эпиплатформенного орогенеза, захватывающего новообразованную молодую платформу (субплатформу), происходит наложение зон пластового окисления на ранее образовавшееся экзодиагенетическое урановое оруденение (преимущественно в палеорусле) и переотложение его на участках выклинивания лимонитизированных пород.

Иногда в пределах крупных платформенных прогибов, граничащих с орогенной областью, отмечается наложение зон пластового и грунтового окисления на нефтеносные, битумсодержащие или эпигенетически восстановленные породы. В этих случаях формируются месторождения и рудопроявления в первично сероцветных и эпигенетически восстановленных красноцветных породах [6, 45]. Для них характерна сложная восстановительная и окислительная зональность, наличие как смолково-чернивевого, так и уран-битумного оруденения. Эти месторождения отличаются от анагенных уран-битумных и урановых месторождений наличием рудоконтролирующей окислительной зональности.

Таким образом, формирование эпиплатформенной орогенной области сопровождается образованием месторождений урана разнообразного генезиса. В областях без доорогенного платформенного чехла возникают экзодиагенетические месторождения в терригенных осадочных толщах, накапливающихся как в межгорных впадинах, так и в обрамлении орогена. В результате формирования орогена в областях с платформенным чехлом в его водоносных горизонтах формируются эпигенетические инфильтрационные месторождения урана. К эпиплатформенным суборогенам с весьма разнообразными по генезису урановыми месторождениями относится обширная Колорадско-Вайомингская урановорудная провинция [26, 44].

Орогены столкновения образуют группу горно-складчатых поясов, возникающих на месте геосинклинальных прогибов или надвинутых на континентальные окраины. В сложно построенных (мозаичных) складчатых областях участвуют вулканоплутонические пояса окраинно-континентального типа, вмещающие эндо- и экзогенные месторождения урана. Интенсивное складкообразование и метаморфизм комплексов океанической и переходной коры сопровождаются длительным метасоматозом и гранитизацией вмещающих пород. В зонах зеленосланцевой, реже амфиболитовой фации метаморфизма встречаются урановые месторождения, локализованные в углеродистокремнистых формациях краевых морей, пассивных окраин континентов или формациях океанической стадии. Эти месторождения относятся к карбонатно-урановой формации. Они образуются в результате регенерации урана, рассеянного в углеродсодержащих породах, и отложения его в прожилково-вкрапленных рудных телах.

Характерные черты развития орогенов столкновения прослеживаются в герцинском геосинклинально-складчатом поясе Европы. В позднем палеозое здесь произошло скупивание палеозойских оса-

дочных толщ, складкообразование и метаморфизм, которые сопровождалось внедрением огромных масс син- и посторогенных гранитоидов. Срединные массивы этого пояса стали ареной накопления угленосных моласс и вулканогенных формаций кислого и среднего состава (C_2-P_2).

После непродолжительного периода пенепленизации на складчатом палеозойском основании сформировались наложенные впадины, выполненные терригенно-вулканогенными красноцветами раннепермского возраста. В пределах срединных массивов в это время происходит становление гипабиссальных интрузий калиевых гранитов и образование субсеквентных вулканитов. С эпохой тектоно-магматической активизации срединных массивов также связано формирование многочисленных месторождений урана.

Особое значение в металлогении Европы имеют месторождения урана, приуроченные к угленосным и красноцветным пермским молассам наложенных депрессий (Италия, Франция, ФРГ, Венгрия, Югославия и ряд других стран). Пространственно они, как правило, тяготеют к провинциям с эндогенными урановыми месторождениями, сформировавшимися в более ранние урановорудные эпохи.

Менее изучена металлогения эпигеосинклинальных орогенов покровно-надвигового типа (экзогеосинклиналей), для которых характерен аллохтонный способ формирования континентальной коры. В результате надвигания палеоокеанических структур на континентальные окраины или поддвигания последних под океаническую кору происходит совмещение комплексов палеоокеанических структур с более древней континентальной корой. В этом случае древние метаморфические комплексы играют большую роль в строении новой континентальной коры, что отражается, в частности, на характере магматизма (ремобилизация гранитно-метаморфического слоя древней коры). К формациям, сопровождающим образование покровно-надвиговых орогенов, относятся флишевая («дикий флиш»), иногда кремнисто-карбонатная. В породах, испытавших скупивание и шарьирование, присутствуют аллохтонные формации офиолитового комплекса: ультрабазитовая, спилит-кератофировая, кремнисто-кератофировая. Возраст урановых месторождений обычно более древний, чем покровов. Локализуются они в пластинах континентальной коры и островодужных комплексах.

Большие площади континентов, удаленные от границ областей с океанической корой, сложены разновозрастными отложениями платформенного чехла. Для платформенного тектонического режима характерны эпейрогенические движения. Размах тектонических движений и их дифференцированность на молодых платформах значительно больше, чем на древних [15, 16, 23]. Это отражается на резкой изменчивости и пестроте состава осадочных формаций молодых платформ, а также и на типах приуроченных к ним экзогенных месторождений урана.

В общих чертах на платформах выделяются области длительного устойчивого воздымания (щиты) и опускания (прогибы). В пределах погружающихся участков платформ, на границе их с поднятия-

ми кристаллического фундамента, в прибрежно-морских условиях образуются россыпи минералов урана, тория, циркония и титана. В процессе развития мощной коры выветривания на щитах происходит вынос в область седиментации многих сотен тысяч тонн урана, который накапливается в черных сланцах эпиконтинентальных и прилегающих геосинклинальных морских бассейнов. В покровах древних и молодых платформ известны морские формации ураноносных битуминозных или углистых сланцев и фосфатных пород. Формирование урановых концентраций протекало в раннем диагенезе при малой скорости накопления осадков — примерно в 1000 раз меньшей, чем скорость накопления обычных морских слоев. Это приводило к длительному контакту наддонной воды с илом, содержащим органическое вещество, и способствовало более полному осаждению урана.

Платформенные черные сланцы отличаются обычно несколько более высокими средними содержаниями урана (0,00n — 0,0n %), чем геосинклинальные. Типичным примером этого служат битуминозные платформенные сланцы Швеции, являющиеся объектом промышленной добычи урана и нефти.

Платформенная морская терригенно-карбонатная формация с ураноносными зернистыми фосфоритами распространена в северной части Африки (мезозойские и третичные отложения), в США (пермские и третичные отложения) и во многих других районах.

По механизму фиксации урана с ураноносными фосфоритами схожи глины и мергели, обогащенные фосфатизированными костными остатками рыб. Не исключено, что за счет перемива подобных глинисто-мергелистых толщ в шельфовой зоне эпиконтинентальных морей в период от девона до неогена сформировались залежи ураноносных костных брекчий.

Следовательно, в условиях платформенного прогибания, так же как и в геосинклинальных прогибах, образуются преимущественно специализированные формации углеродистых и фосфорсодержащих осадочных пород с диагенетическими концентрациями урана. Ураноносные отложения присутствуют в чехлах платформ, в перикратонных прогибах, иногда непрерывно прослеживаются в геосинклиналях.

Эпохи общего воздымания платформенной области или ее части чередуются с перерывами осадконакопления, регрессиями и формированием континентальных отложений. В гумидной зоне сероцветные, преимущественно субаквальные (речные, озерные) отложения вмещают седиментогенные (россыпные) концентрации урансодержащих минералов. Угленосные, преимущественно аллювиальные, отложения вблизи выходов на поверхность кристаллических пород содержат экзодиагенетические концентрации урана.

В аридной зоне пестроцветные континентальные отложения также вмещают экзодиагенетическое оруденение уранового, урано-ванадиевого или медно-уранового состава.

Эпейрогеническое поднятие платформенных областей, сопровождающееся слабыми дифференцированными движениями, приводит к незначительному расчленению рельефа — взранию и переуглубле-

нию русел рек, образованию невысоких поднятий, служащих областями гидрогеологического питания.

В условиях гумидного климата в этих районах возникают седиментогенные (россыпные), диагенетические и экзодиагенетические концентрации урана, аналогичные описанным для эпохи общего поднятия платформенной области.

При смене гумидного климата на умеренно сухой, семиаридный или аридный кислородсодержащие грунтовые воды зоны активного водообмена способствуют формированию в горизонтально залегающих угленосных отложениях эпигенетических месторождений грунтовой окислительной зональности. От месторождений пластовой окислительной зональности, образованных пластовыми напорными водами в зоне затрудненного водообмена (в системах артезианских бассейнов), эти месторождения отличаются тем, что образуются из безнапорных грунтовых вод, а урановое оруденение залегает под нижней поверхностью зоны грунтового окисления и накладывается на пески и глины с углефицированным растительным детритом, а иногда и на бурые угли. Обычно рудные тела локализуются в палеодолинах кристаллического фундамента. В осадочных отложениях отмечаются один или несколько ритмов, которые начинаются грубообломочными или грубозернистыми породами, сменяются песками, а затем глинами с прослоями лигнита. Урановое оруденение чаще всего тяготеет к верховьям палеорусел, где проницаемые аллювиальные отложения дренируют трещинные воды пологих поднятий кристаллического фундамента. При наличии в водоносной толще локальных водупоров в бортах палеодолин от зоны грунтового окисления отделяются короткие зоны пластового окисления, образующие языки по прослоям песка. На выклинивании языков лимонитизированных пород часто располагаются роллообразные рудные тела. При наложении их на породы с высоким содержанием органического углерода образуются руды, представленные урановыми чернями, настураном, иногда коффинитом, встречаются также минералы молибдена — нордзит, ильземанит. Месторождения зоны грунтового окисления распространены во многих платформенных областях. Иногда они удалены на десятки километров от областей питания и располагаются в палеорусле и прибрежно-морских отложениях, залегающих не только на породах фундамента, но и на древних толщах мощного платформенного чехла.

В условиях высокоприподнятых платформ, расположенных в аридных зонах, с палеорусле связаны ураноносные калькреды. Они выявлены в Западной Австралии, Сомали, Намибии, США [15, 26].

Платформенный магматизм и связанное с ним эндогенное рудообразование проявляются в эпохи тектоно-магматической активизации. Возможной причиной ее является раскол литосферных плит восходящими струями мантийного вещества [18]. К урановым месторождениям, связанным с данным типом тектоно-магматической активизации платформ, следует отнести урано-торневые с редкими землями в карбонатах Палаборы на юге Африки, а также урановые с вольфрамом, ниобием, оловом, флюоритом в кольцевых интрузиях щелочных гранитов Нигера, Судана и Бразилии [26].

Рифтогенные структуры, ограниченные региональными глубинными разломами, хорошо известны как в пределах современных океанических впадин, так и на континентах. Раскалывание и раздвижение континентальных блоков земной коры по рифтовым зонам приводит в конечном итоге к деструкции, перерождению континентальной коры и образованию коры океанического типа. Выделяются внутриокеанические рифтовые зоны, объединяемые в рифтовые пояса, меж-, внутри- (эпиплатформенные и эпиорогенные) и периконтинентальные рифтовые зоны.

Формирование рифтов обычно начинается со сводового воздымания земной коры. Длительное медленное воздымание кристаллического фундамента приводит к развитию мощной коры выветривания. Продукты разрушения последней совместно с материалом пород обрамления рифтогена накапливаются в виде грубообломочных толщ — молассоидов. Они часто пересланяются или замещаются щелочными эффузивами. Субщелочные или ультрабазит-щелочные интрузии образуют массивы в обрамлении рифтогенов [41, 46]. В базальных формациях осадочно-эффузивной толщи, в пределах авлакогенов всегда залегающей на континентальной земной коре, распространены полимиктовые конгломераты и песчаники, содержащие седиментогенную урано-ториевую минерализацию в виде монацита, ураноторита, циркона.

В осадочных толщах авлакогенов и близких к ним по происхождению впадин, заполненных терригенными формациями, одновременно встречаются угленосные и красноцветные молассоиды, которые сменяют друг друга по латерали или в разрезе. В этом случае урановые месторождения обычно приурочены к сероцветным угленосным отложениям непосредственно под красноцветами или вблизи фациального выклинивания последних. Повышенный тепловой поток, свойственный тафрогенам, и эффузивный магматизм приводят к некоторому метаморфизму молассоидов, подогреву седиментационных вод и переотложению урана, в результате чего образуется полистадийная прожилково-вкрапленная минерализация, в том числе и в эффузивных породах. Последующее опускание и расширение авлакогена вызывает накопление озерно-болотных и аллювиальных угленосных отложений в гумидном климате, озерных мергельных, аллювиально-пролювиальных пестроцветных, лагунных эвапоритовых и эоловых отложений в аридном климате.

В авлакогенах, связанных с геосинклинальными прогибами, отмечается увеличение мощности морских ингрессивных толщ, иногда содержащих ураноносные черные сланцы и фосфориты. Переход к платформенному режиму в ряде случаев предваряется складчатостью, интенсивным образованием разломов, проявлениями вулканизма и возникновением полигенных и эндогенных урановых месторождений.

В платформенный этап развития авлакоген перекрывается платформенными формациями, которые часто имеют в его пределах несколько большую мощность, чем на прилегающих частях плиты.

Эндогенные урановые месторождения фанерозойских авлакогенов делятся на две группы. Первая из них по времени приурочена к становлению магматического комплекса начальной стадии рифтогенеза и характеризуется уран-торий-редкоземельной специализацией и пространственной связью со щелочными породами. Вторая — образуется после складчатости, слабого метаморфизма и проявления эффузивного и дайкового магматизма в авлакогенах, испытавших сдвиги континентальных блоков. В углеродисто-кремнистых и углеродистоглинистых отложениях вследствие метаморфизма зеленосланцевой фации образуются месторождения настуран-карбонатной рудной формации с прожилково-вкрапленной минерализацией. В водоносных горизонтах неметаморфизованного осадочного чехла возникают контролируемые складчатыми структурами и разрывными нарушениями гидротермальные глубинной циркуляции и полигенные урановые, молибден-урановые, уран-флюоритовые и уран-битумные месторождения [26, 48].

3. ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ДОРИФЕЙСКИХ СКЛАДЧАТЫХ ЗОН И УРАНОВОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

Выделение дорифейского периода развития Земли связано с неповторимостью некоторых древнейших геологических формаций, своеобразием тектонических структур, гигантскими масштабами метаморфизма и ультраметаморфизма, а также широким развитием метасоматизма и уранового рудообразования. Весь длительный отрезок времени, предшествующий рифею, делится на два этапа: 1) ранний — архей или только ранний архей; 2) поздний (ранний протерозой, по другим представлениям — поздний архей — ранний протерозой).

Главный результат тектонического развития Земли на раннем этапе — возникновение на всех современных материках крупных гранулит-базитовых массивов. Эти массивы можно считать праматериками, которые, предположительно, были разобщены зонами океанического типа. К началу позднего этапа дорифейской геологической истории механизм формирования континентальной коры, по-видимому, уже действовал [3, 41]. Это позволяет рассматривать дорифейские геологические процессы с точки зрения концепции стадийного формирования земной коры и считать, что их главной особенностью, как и фанерозойских процессов, является формирование континентальной коры.

Рассматривая раннепротерозойские комплексы, образующие фундамент древних платформ, многие исследователи различают геологические формации, которые подобно современным накапливались в условиях шельфов и склонов дорифейских континентов, краевых морей, островных дуг и областей океанического типа. Однако развитие шельфов и континентальных склонов в отличие от фанерозойских аналогов происходило не на «зрелой» континентальной коре,

а на коре переходного типа, образованной метаморфическим слоем протоконтинентов.

В дальнейшем континентальная кора формировалась «... за счет структурно-вещественного преобразования раннеархейского протометаморфического слоя и его раннепротерозойской осадочной оболочки...» [41].

Метаморфические комплексы пород, образовавшиеся на океанической стадии развития земной коры

В кристаллическом фундаменте древних платформ выделяются раннеархейские комплексы, близкие по составу и физическим свойствам «базальтовому» слою современных материков. Они сложены метаморфическими породами, возникшими по габброидам, толеитовым базальтам и железисто-кремнистым отложениям, включающим тела ультрабазитов. В состав комплексов входят также высокоглиноземистые, глиноземистые гнейсы и кристаллические сланцы — продукты метаморфизма метапелитов и метаграувак (табл. 2). Породы океанических комплексов претерпели метаморфизм гранулитовой фации и сопутствующие ему чарнокитизацию и плагиогранитизацию. В современной структуре фундамента платформ они представляют собой фрагменты раннеархейского метаморфического слоя и его чехла.

В течение геологического времени структура метаморфического слоя испытала ряд преобразований, в результате которых возникла кора континентального типа. Для позднего архея — раннего протерозоя характерны тектонические формы типа трогов, заполненные метаморфическими породами, возникшими по толеитовым базальтам, metabазальтам и лептитам и ассоциирующими с железисто-кремнистыми сланцами. Возраст метаморфизма пород океанического комплекса составляет 3—2,6 млрд. лет [15, 41]. Содержания урана и тория в породах этого комплекса весьма низкие, однако отмечается почти трехкратное увеличение их от раннеархейских к позднеархейским образованиям [49].

Метаморфические комплексы пород, сформировавшихся на переходной стадии развития земной коры

Формирование пород переходной стадии в разных сегментах фундамента происходило неравномерно, в интервале времени от 2,6 до 2 млрд. лет назад [15, 41]. В этот период возникли наложенные впадины или внутренние прогибы, а также довольно отчетливо обособились склоны протоконтинентов. Вдоль их окраин выделяются ассоциации пород, близкие по составу формациям континентальных склонов, подножий и краевых морей.

Эти формации весьма сходны для структурных элементов разных типов, присущих раннепротерозойской земной коре, поэтому реконструкция структур и отнесение их к внутренним прогибам, древним аналогам авлакогенов, пассивным окраинам континентов в значительной мере условны. Формации континентальных склонов, подно-

Метаморфизованные формации и приуроченные к ним метаморфогенные
месторождения урана

Стадия развития земной коры	Метаморфизованные комплексы	Основные типы структурных элементов земной коры, образовавшиеся в их пределах, впоследствии метаморфизованные, геологические формации—показатели стадий развития земной коры	Метаморфогенные месторождения урана, образовавшиеся на континентальной стадии развития земной коры
Океаническая		Гранулиты, чарнокиты и плагнограниты по габброидам, толеитовым базальтам, пикритам, андезитобазальтам, железисто-кремнистым отложениям. Метабазальты, лептиты, железисто-кремнистые сланцы, тальково-хлоритовые сланцы. Высокоглиноземистые и глиноземистые гнейсы и кристаллические сланцы (по метapelитам и метаграуваккам)	Не известны
		Окраинные моря. Формации: метapelиты, графитсодержащие и слюдяные сланцы, метаморфизованные граувакки, конгломераты; железистые кварциты, мраморы, основные эффузивы (параамфиболиты, метабазальты)	В углеродисто-сланцево-карбонатной формации: настуран-карбонатные в слабометаморфизованных породах; настурановые в магнезиальных метасоматитах (зеленосланцевая фация); редкоземельно-урановые в алланит-апатитовых метасоматитах (гранулитовая фация). В железисто-кремнистой формации — альбит-ненадквитовые и доломит-уранинитовые в щелочных и карбонатных метасоматитах
Переходная	Эвгеосинклиальный	Островные дуги Формации: лептито-порфириновая (лептиты по вулканитам среднего и кислого состава, метаэффузивы), спилиткератофириновая, железисто-кремнистая (джеспилитовая); диорит-плагногранитная, гранодиорит-гранитная, гнейсо-мигматитовая автохтонная; аллохтонная плаггиомикроклиновых гранитов	Не известны
		Многоэвгеосинклиальный	Пассивные континентальные окраины Формации: флишоидные и молассоидные вулканогенно-осадочные, глинисто-кремнистая углерод- или фосфорсодержащая, карбонатная, железисто-кремнистая

Стадия развития земной коры	Метаморфизованные комплексы	Основные типы структурных элементов земной коры, образовавшиеся в их пределах, впоследствии метаморфизованные, геологические формации — показатели стадий развития земной коры	Метаморфогенные месторождения урана, образовавшиеся на континентальной стадии развития земной коры
Континентальная	Орогенный	Окраинные орогенные пояса Вулкано-плутонические формации: липаритовая, дацит-липаритовая, андезитовая, андезито-базальтовая; комагматические граниты; гранодиориты и габбродиориты; автохтонные калиевые граниты по плагиогнейсам и эффузивам; граниты рапакиви; формации наложенных впадин — терригенные грубо- и мелкообломочные (типа поздних моласс)	В терригенных грубо- и мелкообломочной формациях: урановые и медно-урановые регенерированные
	Платформенный	Внутренние прогибы континентов Формации: терригенно-вулканогенная, карбонатная, терригенная	В терригенно-вулканогенной формации: золото-урановые в олигомиктовых конгломератах. В терригенной формации (возможно отложения пассивных окраин) — коффинит-настурановые
	Тафрогенный	Палеоавлакогены Формации: крупнообломочная терригенная (древних конгломератов); мелкообломочная терригенная; вулканогенно-терригенная; железисто-кремнистая; карбонатная, графитовых и слюдистых сланцев; основных и кислых вулканитов; интрузии пестрого состава	В углеродисто-сланцево-карбонатной формации: настурановые в магнезиальных метасоматитах. В крупнообломочной терригенной формации: золото-урановые в олигомиктовых конгломератах. В мелкообломочной терригенной формации: урановые в щелочных метасоматитах; уран-карбонатные жилы

жий, а также внутренних впадин и палеоавлакогенов представлены вулканогенно-осадочными образованиями флишоидного и молассоидного типов. Часто они залегают на метаморфизованной коре переходного типа, но после длительного перерыва в осадконакоплении и формировании коры выветривания.

В геологической истории Земли крупные сводовые воздымания древних щитов проявились, по-видимому, уже в конце архея и в раннем протерозое. Эти воздымания сопровождалось формированием интра- и перикратонных впадин или палеоавлакогенов [24]. Раннепротерозойские молассоиды начальной стадии формирования палеоавлакогенов представлены кварцево-галечными конгломератами, гравелитами и песчаниками аллювиального, дельтового и прибрежно-морского происхождения. Последующее развитие палеоавлакогенов шло либо по платформенному типу с образованием преимущественно

но карбонатных формаций, либо по субгеосинклинальному (миогеосинклинальному) типу — с возникновением железисто-кремнистой, черносланцевой формаций, складчатостью и инверсией. С кварцево-галечными формациями (древними конгломератами) палеоавлакогенов связаны крупнейшие запасы бедных урановых руд, содержащих золото, медь, торий, редкие земли. По генезису месторождения урана в древних конгломератах являются метаморфизованными россыпями и, если «снять» метаморфизм, относятся к седиментогенному типу.

В то время как для внутренних прогибов протоконтинентов характерны терригенно-вулканогенные и карбонатные породы, в палеоавлакогенах и на древних континентальных окраинах накапливались отложения формации джеспилитов. В других сериях этого же возраста присутствуют лептиты, образовавшиеся по вулканитам среднего и кислого состава. Эти толщи вмещают также горизонты и пачки параамфиболитов, метабазалтов, железистых кварцитов, мраморов и графитовых сланцев.

Лептито-порфировая железисто-кремнистая формация, вероятно, относится к формациям островных дуг и краевых морей геологического прошлого. Эта формация перекрывается, а в сторону палеоконтинента сменяется формациями метапелитов, графитсодержащих и слюдяных сланцев, метаморфизованных граувакк, основных эффузивов и конгломератов, выделяемых в формации краевых палеоморей. Среди перечисленных отложений краевых морей, палеоавлакогенов и континентальных окраин встречаются углерод- и фосфорсодержащие карбонатно-кремнисто-сланцевые формации, которые, вероятно, были обогащены ураном и впоследствии при складкообразовании и метаморфизме (в континентальную стадию) послужили источниками урана для метаморфических месторождений.

Таким образом, переходная стадия, сменившая океаническую на рубеже около 2,6 млрд. лет назад, качественно отличалась от предыдущей. В первую очередь следует отметить появление ряда основных типов структурных элементов земной коры и массовое накопление осадочных пород: терригенных, близких по составу к гранитам (кварциты, кварц-биотитовые и амфибол-биотитовые сланцы, гранат-пироксеновые и гранат-кордиеритовые гнейсы), карбонатных, железистых кварцитов (джеспилитов), углеродсодержащих толщ. Появились первые настоящие андезитовые лавы в палеоаналогах островных дуг [25]. Эта эпоха характеризуется интенсивной гранитизацией первого этапа. К ней приурочено образование разнообразных мигматитов — диорит-плагиогранитной, гранодиорит-гранитной и гнейсово-мигматитовой формаций [41]. На завершающей стадии метаморфизма и гранитизации возникли аллохтонные массивы плагиомикроклиновых гранитов, после чего интенсивно проявился калиевый метасоматоз.

Процессы осадконакопления и сопровождающей его дифференциации урана и тория, гранитизации и калиевого метасоматоза, ведущие к перемещению радиоактивных элементов, обусловили резкое обогащение последними нижнепротерозойских толщ по сравнению с архейскими.

Второй этап гранитизации, магматизма и метасоматоза (1,9—1,6 млрд. лет), относящийся к концу раннего протерозоя, происходил уже на континентальной стадии развития земной коры, в эпоху тектоно-магматической протоактивизации новообразованной континентальной коры, когда возникли крупнейшие в мире метаморфические и ультраметаморфические месторождения урана.

Метаморфические комплексы пород, сформировавшихся на континентальной стадии развития земной коры

В континентальную стадию развития земной коры образовались вулканоплутонические формации, граниты рапакиви, а также терригенные формации типа верхних моласс, заполняющие наложенные впадины. Породы континентальной стадии обычно расположены в фундаменте платформ не повсеместно и имеют различный возраст. Возраст наиболее ранних вулканоплутонических формаций Восточно-Европейской платформы 1,75 млрд. лет, а отложений молассоидов наложенных впадин — 1,4 млрд. лет.

К вулканоплутоническим формациям докембрийских окраинных поясов относятся древние аналоги липаритовой, дацит-липаритовой, андезитовой, андезит-базальтовой и комагматические формации гранитов, гранодиоритов и габбро-диоритов. Предполагается, что механизм образования докембрийских вулканоплутонических поясов не отличался от современного. Проявления магматизма приурочены к областям континентов, расположенным над зонами Заварицкого — Беньофа, и связаны с ультраметаморфизмом образований океанической коры. Возникшие в процессе ультраметаморфизма нагретые флюиды и расплавы проникали в континентальную кору и создавали коровые очаги гранитизации и вулканизма.

Становление вулканоплутонических поясов часто завершается калиевым метасоматозом и образованием автохтонных калиевых гранитов по плагиогнейсам и эффузивным породам.

Формирование земной коры континентального типа сопровождалось интенсивными горизонтальными перемещениями, в результате которых возникли сложные покровно-складчатые сооружения, включающие раннепротерозойские комплексы, а также древнейшие олистостромовые толщи. Относительно малая мощность земной коры, вероятно, обусловила широкое проявление процессов рифтогенеза и формирование структур океанического типа.

К ураново-рудным формациям, образовавшимся после формирования вулканоплутонических поясов (или одновременно с ними) и наложенных впадин, относятся настурановая (некоторые месторождения Атабаски), пятиметальная (месторождения района Большого Медвежьего озера) и, возможно, редкоземельно-урановая (месторождение Мэри-Катлин), урановые руды которых имеют возраст около 1450—1400 млн. лет [3, 5, 15]. В последние годы за рубежом выявлены крупные месторождения урана в метаморфических породах щитов, причем многие исследователи считают оруденение в них экзогенным, связанным с корами выветривания или инфильтрационными процессами в эпоху формирования древних несогласий (1,8—1,6 млрд. лет).

Среди метаморфогенных месторождений урана различаются три подкласса: метаморфизованные, метаморфические и ультраметаморфические [3, 5].

В метаморфизованных месторождениях уран накапливался до метаморфизма рудовмещающих пород. В условиях изохимического метаморфизма рудные компоненты испытали перекристаллизацию, сопровождающуюся внутрисластовым перемещением и концентрацией рудогенных элементов.

Для метаморфизованных месторождений характерны следующие отличительные особенности: а) рудные залежи и вмещающие их метаморфические породы имеют парагенезисы минералов одних и тех же метаморфических фаций; б) минеральный состав рудных залежей этих месторождений аналогичен составу вмещающих пород, а околорудные изменения отсутствуют, руды отличаются от вмещающих пород только большим количеством рудных минералов; в) главные минеральные ассоциации в породах и рудах одновозрастны и принадлежат к одним и тем же минеральным фациям; г) рудные залежи не выходят за пределы пластов вмещающих пород, аналогичных по составу; преобладают пластовые залежи; д) размещение рудных залежей и месторождений контролируется складчато-трещинными структурами; крупные разрывные структуры и трещины отдельности — порудные; е) рудообразующий процесс строго сочетается в пространстве и во времени со складкообразованием.

К подклассу метаморфизованных месторождений относятся месторождения золото-урановой рудной формации в древних конгломератах и карбонатно-урановой формации в углеродисто-кремнистых сланцах (Витватерсранд, Блайнд-Ривер, месторождения Габонской Республики и др.).

Метаморфические месторождения урана образуются при метаморфической дифференциации вещества пород, содержащих уран, вызвавшей обособление рудоносного флюида или гидротермального раствора и отложение урановых минералов непосредственно в метаморфизируемых породах, либо на значительном расстоянии от источников вещества и раствора.

По условиям образования и пространственному соотношению с источниками рудного раствора метаморфические месторождения разделяются на две группы: автохтонные и аллохтонные.

Автохтонные месторождения расположены среди метаморфических (материнских) пород и образовались при незначительном перемещении исходного материала по модели диффузии вещества.

Главные их особенности следующие: а) минеральный и химический состав руд аналогичен составу вмещающих пород; б) преобладают структуры перекристаллизации и лишь частично замещения; в) рудные залежи локализуются среди складчато-трещинных структур; г) рудные залежи часто размещены узлами или полосами и отчетливо контролируются пластами или свитами метаморфических пород.

Среди метаморфических автохтонных месторождений урана выделяются железо-урановая, медно-урановая и редкоземельно-урановая рудные формации.

Месторождения железо-урановой формации залегают субсогласно среди сланцев, железистых роговиков и магнетитовых руд, значительно измененных метасоматическими процессами и входящих в состав железисто-кремнистой формации [5, 15].

К медно-урановой рудной формации относятся месторождения Катангской провинции, приуроченной к тафросинеклизе между Центрально-Африканским и Южно-Африканским щитами. Медные, кобальтовые и урановые месторождения локализованы в породах системы Катанга среднерифейского — вендского возраста. Эти отложения залегают на древнем консолидированном сиалическом основании (континентальной коре), время завершения формирования структур которого оценивается в 1650—1675 млн. лет. Интервал формирования катангских отложений от 1200—1400 до 630 млн. лет [20].

К редкоземельно-урановой рудной формации относится месторождение Мэри-Катлин [3, 5].

Аллохтонные месторождения залегают среди метаморфических или осадочных толщ за пределами пород, являющихся источником урана и ураноносных растворов. Эти месторождения могут резко отличаться от вмещающих их образований по условиям залегания, составу, минеральным парагенезисам.

Особенности аллохтонных месторождений следующие: а) их возраст близок к возрасту метаморфических пород района; б) довольно высокие давления, при которых образовались минеральные ассоциации, свидетельствующие о больших глубинах рудообразования (от 1,5 до 5—6 км); в) состав, отвечающий господствующей в данной провинции геохимической формации; г) структура, относящаяся чаще к разрывной или складчато-разрывной.

Примером служат многочисленные месторождения рудного района Аллигейтор Риверс (Северная Австралия): Набарлек, Джаби-лука, Рейнджер-1, Кунгарра и др. [5, 15].

К ультраметаморфическим, или послегранитизационным, относятся месторождения урана, образовавшиеся под влиянием растворов, возникших при гранитизации разнообразных метаморфических пород [2]. Послегранитизационные месторождения сформировались в метаморфических или гранитоидных породах на завершающих этапах ультраметаморфизма.

Для ультраметаморфических месторождений характерны следующие особенности: а) широкое развитие зон метасоматоза (K, Na, Si, Mg, Ca и др.); б) размещение жил и штокверков в разрывно-трещинных структурах среди метасоматических зон; развитие рудных месторождений и метасоматитов по зонам глубинных разломов, протягивающихся на десятки, а иногда и сотни километров и образующих тектоно-метасоматические рудные пояса с однотипной геохимической характеристикой; г) более поздний возраст интрузий гранитоидов и основных пород по сравнению с ультраметаморфическими месторождениями урана; д) близость изотопного возраста рудной минерализации к возрасту пород гранитизации.

От плутоно-гидротермальных ультраметаморфические месторождения отличаются большей протяженностью рудных зон, широким региональным развитием метасоматитов и распространением оруденения среди пород высоких фаций метаморфизма или гранитизированных независимо от размещения интрузивных массивов.

Месторождения этого подкласса относятся к следующим урановым формациям: пегматоидной, натрий-урановой, калий-урановой и кремний-урановой.

Месторождения пегматоидной формации (с пегматитовой и метасоматической кварц-полевошпатовой подформациями) распространены в древних кратонах и в областях протерозойской складчатости, ультраметаморфизма и орогенеза — в Канаде, на о. Мадагаскар, в Индии, Австралии и на других щитах. Образование месторождений пегматоидной формации охватывает период времени от 2,2 до 0,9 млрд. лет [20]. Для месторождений Канады установлено, что уран привносился из зон глубинного метаморфизма в область гранитизации, где создавались локальные концентрации в пегматитах. В то же время породы высоких ступеней метаморфизма обеднялись ураном.

Месторождения натрий-урановой формации довольно хорошо изучены [5, 15, 20]. Все известные месторождения локализованы в образованиях нижнего протерозоя, реже архея, тяготеют к крупным разломам и имеют возраст около 1,8—1,6 млрд. лет. Для рудовмещающей толщи характерно накопление ее на коре континентального (или переходного) типа, которая состоит из консолидированных и гранитизированных образований архейской океанической коры.

Нижепротерозойские породы — конгломераты, кварциты, сланцы, алевролиты, амфиболиты, аркозовые песчаники (Биверлодж-Лейк, Канада) напоминают отложения палеоавлакогенов или начальных стадий раскрытия океанов (отложения континентальных склонов и подножий). В других районах породы нижнего протерозоя представлены амфиболитами и слюдянными сланцами, кварцитами, мраморами и гнейсами амфиболитовой фации метаморфизма, которые можно отнести к отложениям континентального подножия пассивной окраины континента.

Во всех известных районах распространения месторождений натрий-урановой формации рудовмещающая толща гранитизирована и характеризуется широким распространением мигматитов. Для разрывных нарушений типичны катаклаз и милонитизация; на катаклазированные породы наложены метасоматиты — микроклиниты, альбититы, прослеживающиеся по простиранию на десятки километров, а по падению на 2,5—3 км.

Месторождения урана в натриевых метасоматитах приурочены к интенсивно дробленному и катаклазированному альбититам. Последние вмещают рудные тела в виде линз и штокверков с тонкопрожилковыми и микровкрапленными уранотитанатами, ураносиликатами, реже настураном и уранинитом.

Месторождения генетически связаны с процессами ультраметаморфизма урансодержащих пород нижнего протерозоя, которые испытали перекристаллизацию, переплавление и явились источником

растворов и урана. Вместе с тем можно допустить участие более глубоких (подкоровых) растворов, служивших носителями тепла в эпоху метаморфизма и ультраметаморфизма.

Рассматривая метаморфогенные месторождения всех трех подклассов, можно установить некоторые общие и характерные их черты. Во-первых, все они локализованы в отложениях, залегающих на ранее образованной коре континентального (или переходного) типа, геосинклинальные комплексы которой до накопления рудовмещающих формаций испытали складчатость, метаморфизм и гранитизацию. Во-вторых, рудовмещающие формации довольно близки между собой по составу и относятся к терригенным и карбонатно-кремнисто-сланцевым формациям древних аналогов авлакогенов, континентальных окраин и, реже, окраинных морей. В их составе почти всегда устанавливаются или с большой долей вероятности могут предполагаться ураноносные конгломераты и кварциты или ураноносные углерод- или фосфорсодержащие породы.

Формирование урановых рудных залежей из рассеянного урана по времени тесно связано с метаморфизмом. Затем в эпохи становления континентальной земной коры происходит мобилизация и перетолжение урана в благоприятных физико-химических условиях.

4. ЭВОЛЮЦИЯ УРАНОВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ В РАЗВИТИИ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Эволюция уранового рудообразования в истории Земли рассматривалась в ряде работ, появившихся в последнее десятилетие [10, 15, 29, 39, 50]. Три главные стадии развития земной коры, отражающие превращение океанической коры в континентальную, отвечают формированию любой геосинклинальной системы, включая ее развитие, замыкание, консолидацию в результате складкообразования, метаморфизма, магматизма и превращение в платформу. Эти стадии в значительной мере совпадают с тремя стадиями геосинклинального этапа, выделяемыми В. И. Смирновым [35, 36, 37]. Таким образом, один цикл превращения океанической коры в континентальную, сопровождающийся формированием комплекса полезных ископаемых, соответствует металлогенической эпохе.

В истории Земли, согласно представлениям В. И. Смирнова, выделяются девять основных металлогенических эпох [36]. Исходя из закономерностей образования месторождений урана в процессе формирования земной коры, можно было бы ожидать повторяемости типов месторождений в каждую металлогеническую эпоху. Однако в связи с необратимым развитием Земли такая повторяемость отмечается лишь частично. Только в протерозое кора континентов стала повсеместно включать гранитно-метаморфический слой. Ряд особенностей, связанных с эволюцией атмосферы и гидросферы, геохимических ландшафтов, а также структурных элементов земной коры обусловил смену во времени классов экзогенных месторождений и специализированных на уран геологических формаций. Рассматривая последние как источник урана для формирования эндогенных место-

рождений, можно объяснить и смену во времени генетических типов эндогенного уранового оруденения.

Авторы считают возможным выделить пять основных этапов эволюции земной коры и связанного с нею уранового рудообразования.

Первый этап (до 3,5 млрд. лет) связан с образованием базальтовой (океанической) земной коры. Повышенные концентрации урана для этого этапа не характерны.

Второй этап (от 3,5 до 2,8 млрд. лет) отвечает архейскому периоду геологического развития, которому присущи: а) грандиозная вулканическая деятельность; б) интенсивный метаморфизм и ультраметаморфизм вулканитов основного и ультраосновного состава, продуктами которого сложено более 70 % разреза архея; в) длительная геологическая история и отсутствие геосинклинальных формаций; г) приуроченность самых древних накоплений урана к кластогенным осадочным породам верхнего архея, тогда как для основных и ультраосновных пород характерно очень низкое содержание урана.

Третий этап (от 2,8 до 1,6 млрд. лет) отвечает раннепротерозойскому периоду геологического развития. Смена физико-химических условий в протерозое привела к образованию мощных кластогенных и хемогенных осадков с подчиненным количеством вулканитов. Длительная геологическая история этого этапа запечатлена в полных рядах типичных геосинклинальных осадочно-вулканогенных и осадочных формаций, превращенных в метаморфические и ультраметаморфические образования.

С третьим этапом связано первое грандиозное в истории геологического развития Земли накопление урана в кластогенных и карбонатно-углеродсодержащих породах. На этом этапе происходит многократное формирование палингенных гранитоидов, причем эпохи массовой гранитизации приурочены к началу раннего протерозоя, а повторная гранитизация и образование гранитов рапакиви — к концу раннего протерозоя. В результате многократной гранитизации, разрушения и переотложения материала в процессе седиментогенеза осадочные породы в конце второго и на третьем этапах обогащались ураном.

На втором этапе перенос урана осуществлялся главным образом механическим путем. Рубеж 2800 млн. лет рассматривается как время накопления в атмосфере значительного количества кислорода, что наложило отпечаток на весь дальнейший ход геологических процессов. Из работ А. В. Сидоренко и А. И. Тугаринова известно, что окисляющее воздействие кислорода атмосферы, с одной стороны, и накопление урана в морских илах, насыщенных органическим веществом, с другой, проявлялись уже с начала протерозоя (2800 млн. лет), хотя и не в столь значительных количествах, как это было позднее. В частности, если в позднем архее — раннем протерозое сформировались золото-урановые конгломераты, возраст которых 3100—2200 млн. лет, то в конце раннего протерозоя возникли месторождения урана в углеродсодержащих терригенных породах (Франсвилльский рудный район) с возрастом 1800—1700 млн. лет, а также руды, переотложенные при экзогенных процессах (Австралия и др.), с возрастом 1800—1600 млн. лет.

Период времени от 2800 до 1600 млн. лет характеризуется окислительными условиями, способствующими накоплению первично-красноцветных формаций, окислению сульфидов, появлению в водах сульфатов и развитию каолиновых кор выветривания. Поверхностные и подземные воды имели углекислый состав и были благоприятны для переноса урана в форме карбонатных комплексов. Таким образом, эпоха механической миграции урана сменилась эпохой его миграции в растворах.

Накопление ураноносных конгломератов, смена их во времени черносланцевыми формациями, а также общий рост среднего содержания урана в раннепротерозойских осадочных породах обусловили перемещение и наложение рудных концентраций урана при формировании протерозойских складчатых поясов и зон тектоно-магматической активизации на окраинах протоконтинентов. На этом этапе большую роль играли рудообразующие процессы метасоматоза: магниезиального, натриевого, калиевого, углекислого, кремниевого и др. Особенно интенсивно они проявились в конце раннего протерозоя, что привело к образованию крупных месторождений натрий-урановой формации, железо-урановых и настуран-карбонатных в углеродсодержащих сланцах. Им предшествовало формирование ураноносных ультраметаморфических пегматитов и кварц-полевошпатовых метасоматитов (Россинг, Намибия). Таким образом, третий этап развития земной коры отличают следующие особенности: а) почти повсеместное наращивание гранитно-метаморфического слоя, сопровождавшееся массовой гранитизацией; б) неоднократная тектоно-магматическая активизация протоплатформ; в) длительные периоды гипергенной переработки пород и руд. Эти факторы обусловили образование крупных эндо- и экзогенных месторождений урана, запасы которых позволяют считать третий этап (раннепротерозойский) наиболее продуктивным в истории Земли.

Четвертый этап (от 1,6 до 0,225 млрд. лет) эволюции земной коры совпадает с формированием гранитной коры в позднепротерозойскую, рифейскую, каледонскую и герцинскую эпохи, когда происходило замыкание соответствующих геосинклинальных систем и превращение их в складчатые области. На консолидированном складчатом фундаменте отлагались осадочные породы чехла молодых платформ.

В этот период в связи с накоплением значительного количества органического вещества в халистатических зонах морских бассейнов из морских иловых вод выпадают большие массы урана и ряда других элементов, поступающих, согласно М. Н. Альтгаузену, частично с продуктами подводной вулканической деятельности.

В конце этапа (примерно с девона) развитие высших растений обусловило появление восстановительных барьеров и в континентальных отложениях. На континентах создавались контрастные геохимические обстановки, благоприятные как для выноса и миграции урана, так и его концентрации в очагах восстановления — в осадках и породах, обогащенных органическим веществом. Уран накапливался не только в морских бассейнах, но и в наложенных впадинах и прогибах материков.

С периодами образования коры выветривания и инфильтрации ураноносных экзогенных растворов в разрывные структуры фундамента связано формирование экзогенных месторождений урана в зонах трещиноватости, дробления и брекчирования. Обычно эти периоды приурочены к смене орогенного режима платформенным (корообразующим) и последующей активизации тектонического и гидродинамического режимов (инфильтрация). Месторождения, связанные с поверхностями древних несогласий, требуют еще детального изучения, так как представляют собой объекты с крупными и уникальными запасами и их прогнозирование и поиски представляют особый интерес. К такому типу относится медно-урановое месторождение Олимпик-Дам в Южной Австралии, возраст которого около 1,4 млрд. лет.

В позднепротерозойскую металлогеническую эпоху образовались ураноносные углерод- и фосфорсодержащие формации, экзогенные урановые и медно-урановые месторождения, связанные с древними несогласиями, метаморфогенные месторождения пегматитовой и «скарновой» формаций (Мэри-Катлин), гидротермальные месторождения настурановой и уран-пятиметальной формаций (Канада), образованные растворами глубинной циркуляции. Считается, что эти месторождения связаны с тектоно-магматической активизацией континентов, обладающих гранитно-метаморфическим слоем.

Рифейская металлогеническая эпоха отличается накоплением мощных ураноносных черносланцевых формаций, с которыми связаны метаморфогенные стратиформные медно-урановые, жильные кобальт-урановые (Катанга) и урановые (плато Арнемленд) месторождения.

Каледонская металлогеническая эпоха характеризуется накоплением урана в фосфор- и углеродсодержащих формациях кембрия — силура. При тектоно-магматической активизации древних консолидированных структур отмечается регенерация метаморфогенного уранового оруденения в протерозойских и рифейских формациях. С окраинно-материковыми орогенными вулканоплутоническими поясами, окружавшими области с каледонской океанической корой, связаны гидротермально-вулканогенные уран-апатитовые, молибден-урановые, золото-урановые месторождения, возраст которых 330—380 млн. лет [15].

Герцинская металлогеническая эпоха, проявившаяся в конце четвертого этапа эволюции земной коры, характеризуется широким спектром месторождений урана, приуроченных к завершающей стадии развития геосинклиналей. Большая часть месторождений локализована в орогенах столкновения и в срединных массивах. Среди экзогенных месторождений урана преобладают диа- (мансфельдские сланцы Европы) и экзодиагенетические (пестроцветные и угленосные молассоиды межгорных впадин).

К метаморфогенным месторождениям относятся крупные рудные концентрации в ураноносных черных сланцах, связанные с магнетиальным метасоматозом или регенерированные в результате переработки более древних месторождений.

Для срединных массивов также характерны месторождения, которые можно отнести к регенерированным гидротермальными растворами глубинной циркуляции,— настуран-карбонатные, уран-пятиметальные, уран-полиметаллические [15, 20]. Однако наиболее типичными являются послегранитизационные месторождения вулканоплутонических поясов: молибден-урановые, кварц-урановые, уран-флюоритовые, уран-мышьяковые и др.

Пятый этап эволюции земной коры, который считается незавершенным, связан с распадом огромного древнего материка Пангея, сопровождавшимся образованием вторичных океанов: Атлантического, Индийского, Северного Ледовитого [15]. Данный этап характеризуется платформенным развитием материков и мощными проявлениями эпиплатформенного орогенеза в окраинных вулканоплутонических поясах. В связи с этим практически все эндогенные месторождения урана, образовавшиеся в киммерийскую и альпийскую металлогенические эпохи, связаны с тектоно-магматической активизацией. Исключение составляют диагенетические концентрации урана в фосфоритах (север Африки, п-ов Флорида), в кокколитовых илах [47] и экзодиагенетические месторождения в угленосных отложениях небольших платформенных впадин.

Огромное значение приобретают экзогенные месторождения урана, запасы которых позволяют отнести пятый этап к весьма продуктивному в истории Земли. Основные запасы урана сосредоточены в эпигенетических месторождениях пластовой кислородной зональности, приуроченных к субороженным областям, и в экзодиагенетических месторождениях межгорных впадин орогенных областей. Крупные месторождения известны также в пределах участков наложения зон грунтового окисления на угленосные породы и в калькретах среди отложений речных русел [26].

В киммерийскую металлогеническую эпоху отмечается регенерация уранового оруденения на месторождениях в черных сланцах, а также образование целого ряда эндогенных месторождений с регенерированными рудами — настурановыми жилами и брекчиями (Испанская Мезета, возраст 190 млн. лет). В осадочных формациях авлакогенов и платформенных плит формируются уран-битумные месторождения, возраст которых около 190—200 и 130—150 млн. лет. Для этой эпохи вообще характерна широкая миграция углеводородов вдоль глубинных разломов [20]. Отмечаются еще две особенно-сти киммерийской эпохи: в позднем мезозое экзогенные рудоформирующие процессы начинают превалировать над эндогенными, причем происходит близодновременное формирование урановых месторождений с эндогенными и экзогенными эпигенетическими рудами.

В областях эпиплатформенной тектоно-магматической активизации распространены позднекиммерийские уран-титановые и торий-урановые месторождения, а также крупные месторождения уран-молибденовой, уран-флюоритовой, уран-мышьяковой и других рудных формаций [15].

Альпийская металлогеническая эпоха обладает в целом теми же чертами, что и позднекиммерийская. Еще более широкое распространение получают экзогенные эпигенетические месторождения ура-

на — пластовой кислородной зональности, калькретовые, уран-ванадиевые в корях выветривания и на участках пенепленизации урансодержащих пород [10, 20]. Эндогенные месторождения уран-полиметаллической, уран-битумной, уран-молибденовой, уран-флюоритовой, уран-мышьяковой, уран-галлиевой, уран-цеолитовой и других рудных формаций приурочены к активизированным срединным массивам, островным дугам на фрагментах континентальной коры, зонам трансформных (поперечных) разломов, секущих платформенный чехол и складчатые области [27].

В. И. Смирнов [37] отмечает увеличивающееся разнообразие экзогенных месторождений урана от древних к молодым образованиям. Показательно, что распределение во времени типов месторождений урана отвечает в основном распределению различных категорий структур в истории развития земной коры [10, 42]. Так, в раннем протерозое преобладали палеоавлакогены, в протерозое и палеозое — геосинклинали и авлакогены, в палеозое — кайнозойские эпигеосинклинальные, а в мезозое — кайнозойские эпиплатформенные впадины и рифтоподобные зоны. Соответственно в раннем протерозое отмечается преобладание седиментогенных концентраций урана (ураноносные конгломераты палеоавлакогенов), в рифее, венде, раннем и частично позднем палеозое — диагенетических (углеродистые и фосфорсодержащие геосинклинальные и платформенные отложения), а в позднем палеозое (примерно с девона) и мезозое — экзодиагенетических месторождений в пестроцветных и угленосных формациях авлакогенов, платформ, межгорных впадин орогенов. Эпигенетические экзогенные месторождения урана получают развитие в мезозое и преобладают в кайнозое.

Эндогенные урановые месторождения группируются в два сравнительно узких временных интервала: 1) 2,2—1,6 млрд. лет, совпадающий со становлением гранито-метаморфической коры в раннем протерозое; 2) 380—120 млн. лет, охватывающий заключительные стадии развития каледонид, герцинид и мезозойскую тектоно-магматическую активизацию ранее консолидированных складчатых областей.

Первому интервалу эндогенного (метаморфогенно-метасоматического) рудообразования предшествует накопление ураноносных конгломератов, а местами и углеродисто-кремнистых формаций. Перед вторым интервалом эндогенного рудообразования отмечался рост накопления урана в фосфор- и углеродсодержащих отложениях.

Подобная закономерность образования урановых месторождений в земной коре указывает на первичную, седиментогенную, концентрацию урана в породах и вторичную, метаморфогенно-гидрогенную, концентрацию в промышленных месторождениях.

Первичное накопление урана в породах коры и формирование промышленных урановых месторождений связано с превращением коры океанического типа в континентальную и дальнейшим развитием континентальной коры. При формировании урановорудных провинций характерно сложное сочетание процессов осадконакопления, метаморфизма и активизации (метасоматической и магматической), полигенность и неоднократная регенерация рудного вещества, а также полихронность рудообразования.

Часть II

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ОСАДОЧНЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ТОЛЩАХ

1. МЕТОДЫ СТРУКТУРНО-ТЕКТОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РЕГИОНОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНА

1.1. Типы тектонических структур; осадочные и вулканогенные формации чехла; процессы, благоприятные для образования экзогенных и полигенных месторождений урана

Решающее влияние на процессы рудообразования оказывают тектонический режим и, как его следствие, литологический состав толщ, геохимическая специализация пород, климат, гидрогеологические условия. При совмещении благоприятных условий во времени образуются ураноносные провинции. Для них характерны следующие признаки: наличие коры континентального типа; глубинные тектонические структуры — поднятия и прогибы, своды, гнейсовые купола, рифтовые зоны и трансформные разломы; специализация на уран осадочных и магматических образований; наличие областей проявления глубинных тепловых и газовых потоков и др.

В пределах распространения коры континентального типа рудные провинции в большинстве случаев располагаются в краевых частях жестких блоков (щитов, платформ и срединных массивов), интенсивно проработанных тектоническими процессами, реже в их внутренних частях, в зонах крупных рифтов и разломов, активизированных в орогенические эпохи [29, 44]. Нередко в ураноносных провинциях увеличивается мощность гранитного слоя, что связано с интенсивной неоднократной переработкой первичной океанической коры глубинными и поверхностными процессами, вызванными интенсивным осадконакоплением, гранитизацией, метаморфизмом и орогеническими движениями. Изменение тектонического режима и наличие глубинных тепловых и газовых потоков приводит к возникновению рудоконтролирующих структур — гнейсовых куполов, сводов, рифтовых зон, орогенных поднятий. Современные тепловые и газовые глубинные потоки фиксируются геофизическими и аэрокосмическими методами, а потоки прошлых эпох — метасоматическими, фумарольно-сульфатарными и гидротермальными изменениями пород и наличием продуктов магматической и гидротермальной деятельности.

В пределах крупных территорий геохимическая специализация пород на уран выражается в развитии пород черносланцевой и фосфоритовой формаций, обогащенных ураном, а также магматических образований с повышенным, против кларкового, содержанием урана и резким колебанием уран-ториевого отношения [38, 39].

В ураноносных провинциях выделяются территории, благоприятные для проявления различных типов уранового оруденения: мета-

морфогенного, полигенного, экзогенного. Устанавливаются и различные эпохи уранового рудообразования.

Последние проявляются по сочетанию факторов, благоприятных для уранового рудообразования. Например, в осадочных толщах особое значение имеют тектонический режим и климат, а для эпигенетических месторождений, образованных с помощью подземных вод, — гидрогеологические условия. Тектонический режим и климат устанавливаются на основании изучения геологических формаций — их литологического состава, парагенезисов пород, их тектонической нарушенности, вертикальных и латеральных замещений, окраски, наличия фауны, флоры, аутигенных образований и т. п. Для полного разреза чехла конкретного региона составляются совмещенные эпейро- и климатограммы, которые дополняются другими сведениями об осадочном разрезе: эпигенетическими изменениями пород, наличием рудной минерализации, средними содержаниями радиоактивных элементов в осадочных формациях, пачках и горизонтах, определениями возраста оруденения по изотопным данным. В результате историко-геологического анализа региона выделяются эпохи совмещения благоприятного тектонического режима и климата, а перспективные формации устанавливаются по проявлению в них поисковых признаков уранового оруденения.

Экзогенные эпигенетические (инфильтрационные) месторождения урана локализуются в различных платформенных формациях, содержащих горизонты водопроницаемых пород. Они приурочены к областям активизации регионов с континентальным типом земной коры — орогенам активных окраин континентов и микроконтинентов (срединных массивов). Месторождения урана тяготеют к суборогенам — невысоким складчато-глыбовым горным сооружениям между орогенами и платформами. Образование эпигенетических месторождений обусловлено сочетанием трех факторов: тектонического, климатического и гидрогеологического.

Влияние климатического фактора сказывается в том, что в областях аридного и семиаридного климата грунтовые и часто пластовые воды содержат кислород и в силу повышенной испарительной активности отличаются достаточно высокими концентрациями растворенного урана $+n \cdot 10^{-5}$ г/л. В областях гумидного климата, где развиты мощный почвенный покров и растительность, в водоносные горизонты вместе с инфильтрационными водами попадают растворенные органические вещества и CO_2 ; кислород и сульфаты в них практически отсутствуют. Для бескислородных (глеевых) пластовых вод отмечаются весьма низкие содержания урана $-n \cdot 10^{-7}$ г/л. При взаимодействии этих вод с красноцветными породами водоносных горизонтов возникают зоны пластового оглеения и происходит выщелачивание и переотложение некоторых химических элементов [6, 13, 19].

Влияние гидрогеологического фактора приводит к тому, что инфильтрационные месторождения пластовой зональности располагаются, как правило, в водоносных горизонтах краевых частей артезианских бассейнов инфильтрационного типа. При выделении палеоаналогов бассейнов с инфильтрационным гидрогеологическим режи-

мом существуют значительные трудности, так как режим бассейнов может изменяться во времени в связи с их тектонической перестройкой. Наиболее надежный признак — зоны пластового окисления (лимонитизации), развивающиеся от древней поверхности в направлении глубоких частей артезианских бассейнов.

Для потенциальных рудообразующих эпох, выделенных на основе историко-геологического анализа, составляются палеотектонические карты (реконструкции), на которых отражается расположение областей с земной корой разного типа (океанической, переходной, континентальной) и основных структурных элементов земной коры. В результате в пределах региона для каждой эпохи можно выделить области распространения формаций, благоприятных для локализации седиментационно-диагенетического уранового оруденения, а также осадочных бассейнов, в которых возможно образование месторождений пластовой окислительной зональности.

При составлении палеореконструкций главную роль играют палеомагнитный, палеогеографический и формационный анализы. Основным типам структурных элементов земной коры соответствуют специфические формационные комплексы. Например, области океанической коры (эвгеосинклинали) выделяются по присутствию в разрезе офиолитовой формации; области с корой переходного типа — по формационным комплексам окраинных морей, островных дуг, глубоководных желобов и пассивных окраин; показателями континентальной стадии развития земной коры являются молассы и молассоиды.

Для молодых геотектонических структур, а также областей с относительно стабильным тектоническим режимом значительную роль играет изучение глубинного строения земной коры. С помощью геофизических методов устанавливаются мощности осадочного чехла, «гранитного» и «базальтового» слоев, рельеф поверхности Мохо, наличие очагов разуплотнения в верхней мантии, крупные разломы глубинного заложения. Для древних рудообразующих эпох о строении земной коры того или иного региона можно судить лишь предположительно. Последующие процессы деструкции или образования новой коры, метаморфизма пород и увеличения мощности «гранитного» слоя, внедрения в земную кору мантийного вещества и «базификации» ее очень сильно изменяют строение коры, существовавшей в эпоху рудообразования.

Значительную помощь в выделении крупных геотектонических структур, особенно древних структур на континентах, оказывают космофотогеологические методы. На фотоснимках выделяются крупные линеаменты, указывающие на трансформные и сквозные разломы, а также кольцевые структуры, контролирующие размещение гранито-гнейсовых или соляных куполов, проявлений магматизма и гидротермальной деятельности.

В пределах основных структурных элементов земной коры и геотектонических структур более высоких порядков могут быть выделены следующие участвующие в их строении типы осадочных и вулканогенных формаций: I — формации с экзогенным урановым оруденением, синхронным вмещающим породам; II — формации, накопившиеся в эпохи эпигенетического рудообразования и являющиеся по-

казателями этих эпох; III — формации, благоприятные для формирования в них эпигенетических урановых месторождений; IV — формации, неблагоприятные для формирования и локализации уранового оруденения.

К формациям I типа относятся углеродисто-кремнистая, углеродисто-глинистая с ураноносными черными сланцами, терригенно-карбонатная с ураноносными фосфоритами, а также угленосные и пестроцветные молассоиды с экзо- и диагенетическим оруденением и др.

Формации II типа представлены красно- или буровыми молассоидами межгорных впадин орогенов, молассоидными формациями суборогенов, аллохтонными платформенными формациями на удалении от орогенов, образовавшимися в аридном климате.

Формации III типа входят в состав континентальных или морских платформенных формаций, часто значительно оторванных во времени от рудообразующих эпох. Для выяснения их рудоносности необходимо составление палеогеологических или, если возможно, палеогидрогеологических карт эпох эпигенетического рудообразования. Наиболее надежный признак — наличие эпигенетических изменений окислительной пластовой зональности, устанавливаемых в ранее существовавших водоносных горизонтах.

Формации IV типа имеют преимущественно граувакковый, флишевый состав и представлены олистостромой, эвапоритами, монотонными карбонатными толщами (например, писчим мелом), угленосными параллическими отложениями. Вертикальные ряды формаций конкретных регионов необходимо анализировать на хронологической основе с учетом перерывов в осадконакоплении. Последние могут иметь большую длительность и характеризоваться благоприятными для наложенного рудообразования тектоническими и климатическими условиями. Информация об этих перерывах часто не собирается и не учитывается. В то же время при изучении древних кор выветривания могут быть получены весьма ценные сведения, в том числе о расчлененности рельефа, климатических условиях, глубине уровня и химизме подземных вод, имеющие большое значение для выяснения условий уранового рудообразования.

При прогнозировании полигенных месторождений урана в осадочных толщах возникают значительные трудности. В этом случае особое внимание обращается на структуры, контролирующие эндогенное оруденение (разломы, пликативные дислокации), на гидротермальные изменения пород, проявления битумов, наличие в разрезе вулканогенных образований, аномалии теплового поля, области разгрузки подземных вод, содержащих повышенные концентрации элементов, типичных для гидротермального процесса. Необходимо, чтобы перечисленные поисковые критерии и признаки были проявлены в пределах формаций, благоприятных также для экзогенного рудообразования. В структурных узлах, образованных пересечением разломами водоносных горизонтов; возможно смешение эндогенных растворов и экзогенных пластовых вод и формирование полигенного оруденения.

Для прогнозирования гидротермально-осадочного оруденения необходим анализ палеофациальных и структурных карт, а также вы-

явление специфических изменений, отражающих взаимодействие гидротерм с осадком.

1.2. Типы тектонических структур, благоприятных для образования метаморфогенных месторождений урана

Метаморфогенные месторождения урана локализуются в основном в пределах докембрийских щитов и образуются в результате проявления метаморфических и ультраметаморфических процессов. По масштабу развития и значимости выделяются следующие структуры, контролирующие размещение метаморфогенных месторождений урана: региональные структуры, определяющие размещение рудных зон и рудных районов; структуры рудных полей; структуры рудных месторождений; структуры рудных залежей; внутрирудные структуры.

Региональные структуры, определяющие размещение рудных зон и рудных районов, приурочены к участкам наибольшей мощности земной коры (до 60 км) и часто ограничены глубинными разломами. Для этих структур характерно изменение мощностей, степени метаморфизма осадочно-вулканогенных пород и развитие метасоматических процессов.

Зоны разломов обычно развиваются по границам краевых прогибов и внутренних геосинклинальных областей. Детальное изучение трещин скальвания, катаклазитов и милонитов показало, что они имели длительную и сложную историю развития. В пределах зон разломов установлены породы различного состава — метаморфические сланцы, гнейсы, мигматиты, граниты, принадлежащие в целом к амфиболитовой фации метаморфизма; широко проявлены процессы щелочного, кальций-углекислого, магнезиально-железистого метасоматоза.

Эти зоны нередко протягиваются на десятки и сотни километров и хорошо выявляются благодаря развитию тектонитов, диафоритов и характерных метасоматитов. Морфологически — это серии ветвящихся разломов, соединяющихся между собой диагонально проходящими опережающими ветвями нарушений разных порядков.

Структуры рудных полей контролируют размещение групп сближенных генетически родственных месторождений. Выделяются две группы структур: складчатые и разрывные.

Рудные поля, связанные преимущественно со складчатыми структурами, приурочены к сжатым крутопадающим синклиналиям или открытым крутопогружающимся поперечным изгибам пластов.

К группе структур рудных полей, определяющихся главным образом разрывными нарушениями, относятся участки разветвления разрывных нарушений в расслоенных метаморфических породах и гранитоидах, а также участки изгибов основных швов разломов.

Структуры, определяющие локализацию месторождений, делятся на две группы: структуры с преобладающим влиянием складчатых форм и структуры с преобладающим влиянием разрывных нарушений. Среди рудоконтролирующих структур первой группы выделяются: 1) замковые части и крылья крутопогружающихся синклиналий складок, секущиеся продольными и попе-

речными разрывными нарушениями; 2) крылья открытых синклинальных складок, осложненные поперечными разрывами и изгибами. Рудоконтролирующие структуры этого типа характерны для некоторых месторождений натриево-урановой формации.

Ко второй группе структур, контролирующей размещение урановых месторождений, относятся: 1) сопряжения основных швов разломов с оперяющими разрывными нарушениями; рудные залежи в пределах месторождений такого структурного типа размещаются в лежачем боку основных ветвей разломов и образуют иногда структуры типа «конского хвоста»; 2) разветвления разрывных нарушений; структуры месторождений этого типа представляют собой участки разветвления разломов, входящих в состав крупных зон разрывных дислокаций; 3) сочленения субмеридиональных и субширотных разрывных нарушений; 4) единичные разломы в местах их изгибов по простиранию и падению.

Структуры рудных залежей также можно разделить на складчатые и разрывные. Среди складчатых структур, определяющих размещение рудных тел, наибольшее распространение имеют изгибы, осложняющие крылья синклинальных складок. Меньшую роль в локализации рудных тел играют флексурные складки и послойные разрывы, возникающие на крыльях складок.

Среди разрывных структур, контролирующей размещение рудных тел, выделяются: участки сопряжения основных разрывных нарушений с оперяющими трещинами; участки приоткрывания отдельных нарушений в местах искривления; серии сближенных и ветвящихся трещин.

В большинстве случаев рудные тела в пределах месторождений, контролируемых разрывными нарушениями, приурочены к блокам пород, примыкающим к разрывным нарушениям или заключенным между тектоническими трещинами, где проявились интенсивные трещинообразование, дробление, брекчирование пород и объемный катаклаз, предопределяющие морфологию и размеры рудных тел.

Внутрирудные структуры определяют интенсивность развития рудной минерализации и ее распределение в рудных телах. К ним относятся: микроскладчатость, мелкая трещиноватость, катаклазиты, милониты, мелкий и крупный кливаж. Мелкая трещиноватость представлена прямо- и криволинейными трещинами скальвания, разделяющими породы на небольшие блоки и образующими густую сеть вблизи зон дробления и брекчирования. Развитие катаклазитов, бластомилонитов, мелкой трещиноватости и микроскладчатости способствует увеличению проницаемости пород на один-два порядка.

Все перечисленные структуры имели длительную историю развития. Они зарождались до рудоотложения и служили путями проникновения растворов, приводящих к предрудным метасоматическим изменениям. По ним неоднократно возобновлялись тектонические перемещения, сопровождавшиеся просачиванием рудоносных растворов и отложением руд. Пострудные тектонические нарушения на мета- и ультраметаморфических месторождениях большого развития не получали.

Для метаморфизованных докембрийских месторождений урана, к которым относятся месторождения золото-урановой формации в конгломератах, выделяются следующие группы структур: 1) региональные, контролирующие размещение рудных зон — синклинальные и синклинально-антиклинальные складчатые структуры с полого- или крутопогружающимися шарнирами и крыльями; 2) локальные, контролирующие расположение рудных полей и месторождений — участки увеличения мощности пластов урансодержащих конгломератов в местах их прогибания; на участках с выдержанным падением пород урановое оруденение отсутствует.

Основными методами изучения структур метаморфогенных месторождений являются: геометрический анализ складчатости, выделение различных типов тектонитов, сопутствующих зонам разломов, микроструктурный и тектонофизический анализы, определение физико-химических свойств пород и моделирование структур на эквивалентных материалах.

Роль разрывных и складчатых структур в локализации метаморфогенных месторождений урана достаточно отчетливо установлена в ряде районов: оз. Атабаска в Канаде, Арьеплуг-Арвидсъяур на севере Швеции (ультраметаморфические месторождения), район Аллигейтор Риверс в Австралии (метаморфические месторождения) и район Блайнд-Ривер в Канаде (метаморфизованные месторождения).

2. ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ ВЫЯВЛЕНИЮ ГЛУБИННОГО СТРОЕНИЯ УРАНОВРУДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ОСАДОЧНЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ТОЛЩАХ

При поисках месторождений урана в осадочных и метаморфических толщах широко используются геофизические методы. Их применение необходимо для тектонического районирования, структурных и металлогенических построений, выявления рудных провинций, полей и месторождений по косвенным поисковым признакам и т. п. В зависимости от решаемых задач проводят глубинное сейсмическое зондирование (ГСЗ), сейсморазведку методами отраженных (МОВ), преломленных (МПВ) или обменных волн землетрясений (МОВЗ), гравиметрию, магнито- и электроразведку.

Ураноносные провинции и области выделяются на основе структурно-тектонического и металлогенического районирования, а также наличия структурно-геологических обстановок, благоприятных для формирования уранового оруденения. Для месторождений в метаморфических толщах — это области развития калиевых гранитов, мигматитов, зон региональных разломов и нижнепротерозойских синклиналей. Для месторождений в осадочных породах к важнейшим элементам относятся депрессионные зоны земной коры: прогибы на щитах древних платформ, межгорные впадины геосинклинальных поясов, прогибы и впадины на активизированных краевых зонах древних платформ и срединных массивов, замкнутые бассейны в областях тектоно-магматической активизации. Как правило, это площади с мозаично-блоковым строением фундамента и наличием первично-ураноносных формаций в областях сноса и фундаменте депрессий.

На стадии выделения потенциально ураноносных провинций и областей важное значение имеет изучение глубинного строения земной коры на всю ее мощность. При этом основными методами исследований являются ГСЗ, МОВЗ и гравиразведка. Результаты региональных сейсмических исследований служат основным исходным материалом при изучении глубинного строения, позволяющим осуществить обоснованное тектоническое районирование крупных регионов.

ГСЗ дает информацию о характере горизонтальных и наклонных границ раздела в земной коре; гравиметрия позволяет проводить детальное (по блокам с различным геологическим строением) районирование, выделять крутопадающие разломы, области гранитизации, метаморфизма, эпигенетических изменений плотностных свойств пород. Большую помощь в решении этих вопросов оказывают также материалы мелкомасштабной магнитной съемки.

Интерпретация материалов ГСЗ, проведенного на площадях развития метаморфических толщ, показывает, что мощность земной коры меняется от 35 до 60 км и в среднем составляет 43—45 км. Депрессионные зоны земной коры характеризуются относительно меньшей мощностью — от 28 до 45 км. Поскольку рудные области в пределах щитов располагаются обычно в блоках с повышенной (50—55 км) мощностью земной коры или на границе таких блоков, их выделение является первоочередной задачей.

Сопоставление данных ГСЗ, грави- и магнитометрии свидетельствует о том, что некоторые участки утолщенной земной коры совпадают с интенсивными полосовыми гравитационными и магнитными аномалиями. Эти участки отвечают зонам развития нижнепротерозойских синклинальных складок, выполненных отложениями относительно плотных железорудных формаций. Использование критерия «толщина земной коры» для выделения геосинклинальных систем, вмещающих железорудные формации, с которыми могут быть связаны железо-урановые месторождения, приобретает особое значение в районах, где образования железорудной формации уничтожены эрозией и, следовательно, отсутствуют высокоинтенсивные гравитационные и магнитные аномалии.

Другим участкам с повышенной мощностью земной коры в пределах площадей развития метаморфических толщ соответствуют обширные отрицательные слабоинтенсивные гравитационные и магнитные поля. Отрицательные аномалии площадью в первые десятки тысяч квадратных километров осложнены локальными положительными и отрицательными аномалиями различной формы и интенсивности. Участки повышенной мощности земной коры имеют в плане овальную форму; в их пределах наблюдается максимальное развитие ультраметаморфитов и массивов калиевых гранитов. В связи с тем что калиевые граниты имеют относительно низкую (2,6—2,64 т/м³) плотность по сравнению с вмещающими их мигматитами и гнейсами (соответственно 2,65—2,68 и 2,70—2,76 т/м³), они фиксируются полосчатыми зонами пониженного гравитационного поля шириной 10—15 км, вытягивающимися вдоль глубинных разломов. В таких районах возможно выявление месторождений, связанных со щелочным метасоматозом. Области древних металлоносных конгло-

мератов выделяются изометричными интенсивными отрицательными аномалиями силы тяжести (до $60 \text{ мкН} \cdot \text{с}^{-2}$).

Важная задача тектонического и металлогенического районирования территорий — выявление глубинных разломов. Критерии их выделения — нарушения сейсмических границ, в том числе поверхности Мохо, по данным ГСЗ, наличие протяженных ступеней в гравитационном и магнитном полях, различный характер полей по разные стороны от разломов, локальные линейные гравитационные и магнитные аномалии.

С целью повышения достоверности построения плотностной модели земной коры в качестве опорного используется сейсмический разрез, в котором отражено распределение скорости упругих колебаний во всей толще коры. Далее определяются корреляционные связи между гравиметрическим полем и геологической моделью, построенной по данным ГСЗ. Полученные зависимости применяются для построения по гравиметрическим данным геологической модели территорий, где ГСЗ не проводилось. Тектоническое и металлогеническое районирование площадей развития метаморфических толщ ведется с помощью мелкомасштабных ($1:200\,000$ — $1:500\,000$) гравитационных и магнитных карт.

Районы, где месторождения локализируются в осадочных породах, имеют обычно двухэтажное строение. Наряду с изучением особенностей глубинного строения фундамента, его вещественного состава, структуры, палеорельефа, важное значение приобретает исследование верхнего структурного этажа: состава слагающих его пород, их мощности, складчатых и разрывных дислокаций и других особенностей. Фундамент и покровные образования изучаются комплексом геофизических методов: сейсмо-, гравиразведкой, вертикальным электрическим зондированием, а также картировочным бурением. В обрамлении депрессий и во внутренних выступах фундамента первично-ураноносные формации выделяются с помощью гамма-спектрометрической съемки — аэро-, автомобильной или пешеходной.

Широкое применение находят геофизические методы при выявлении *рудных районов и узлов* и, в частности, при геологическом картировании ураноносных метаморфических толщ в закрытых и полужакрытых районах. Выделение и изучение рудоконтролирующих элементов геологического строения позволяет существенно локализовать площади поисков. На этом этапе широко применяются средние и крупномасштабные геологические, гравиметрические и магнитные съемки.

Анализ положения известных метаморфических месторождений в физических полях показывает, что более 80 % от общего их числа находится в интервале ΔT_a от -100 до $+100$ нТл. Исключение составляют месторождения железо-урановой рудной формации, для которой характерны аномалии в $n \cdot 10^3$ — 10^4 нТл. В поле силы тяжести месторождения выделяются зонами горизонтальных градиентов напряженностью 2 — $4 \text{ мкН} \cdot \text{с}^{-2}$ во внешней области аномалий Δg «грабитного типа».

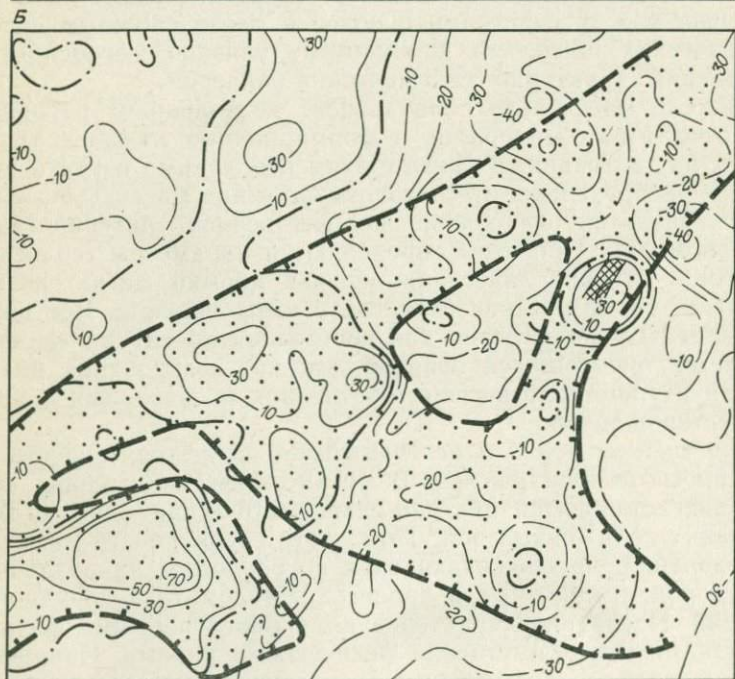
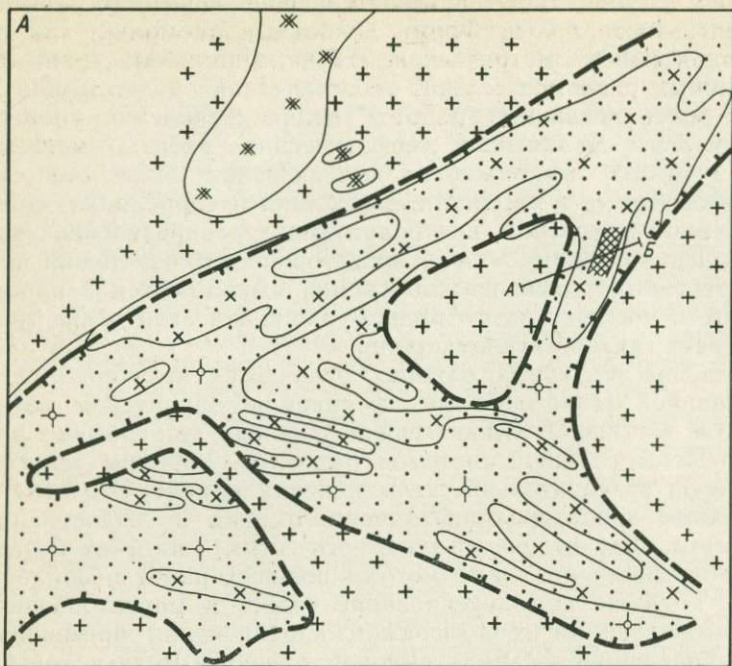
Выделение массивов калиевых гранитов среди метаморфических толщ возможно по геофизическим картам масштабов $1:100\,000$ —

1:200 000. Им соответствуют наиболее низкие значения гравитационного и магнитного полей. Форма локальных аномалий, как правило, овальная или изометрическая. Наличие калиевых гранитов в зонах глубинных разломов служит геологической предпосылкой для постановки более детальных работ с целью выявления ураноносных узлов и зон. Дальнейшие геофизические работы (масштабы 1:25 000 — 1:50 000) выполняются для решения задач геологического картирования и, в частности, выделения и корреляции элементов геологического строения, контролирующих распределение урановой минерализации (зон разломов, диафторических изменений пород и т. д.). Детальные геофизические съемки выполняются в площадном варианте в пределах всего рудного поля. На этом этапе гравиразведка играет главенствующую роль.

Гравиразведка в рудных районах отличается некоторой спецификой, вызванной геологическим строением и характером изучаемых объектов. Осадочно-вулканогенные породы здесь обычно изменены и нарушены сложной системой разломов. Глубины залегания коренных пород незначительны, углы падения крутые. Это обуславливает сложный характер гравитационного поля и создает значительные помехи. Для выделения полезного сигнала на фоне больших помех необходимы специальные методы полевых работ и обработки материалов, а также комплексирование грави- и магниторазведки. При крупномасштабном геологическом картировании применяются детальные наблюдения и съемка высокой точности. Рудные зоны находятся обычно между участками с более и менее сложным строением геофизических полей, что, по-видимому, связано с особенностями формирования структурно-геохимических барьеров.

Интенсивность магнитного поля зависит не только от распределения ферромагнитных минералов в формационных комплексах, но и от глубины их залегания. В связи с этим необходимо изучать пространственное распределение магнитовозмущающих масс. Данные исследования проводятся на основе количественной интерпретации магнитных аномалий. При этом определяются параметры геологических объектов — глубина залегания верхней кромки магнитовозмущающей массы, ее физические свойства и углы падения. Все полученные материалы используются для построения проектных геологических разрезов, являющихся основой для прогнозирования благоприятных структурно-геологических обстановок и связанных с ними урановых месторождений.

Выделение рудных полей и месторождений происходит на стадии детального прогноза или поисков. В метаморфических толщах объектом изучения становится тектоно-метасоматическая зона (ТМЗ) или серия таких сближенных зон. ТМЗ — это совокупность магматических образований, прослеживающихся по разломам на различные глубины, и пород, измененных в процессе метасоматоза дорудной и рудной стадий. Последние характеризуются определенными физическими свойствами и соответственно физическими полями. Например, гранитоиды отличаются аномалиями физических полей так называемого «гранитного типа». В поле силы тяжести им соответствуют отрицательные остаточные аномалии, близкие к изометричной форме,



и мозаичное небольшой интенсивности знакопеременное магнитное поле. Дайки среднего — основного составов выделяются линейно-вытянутыми положительными аномалиями (200—2000 нТл) магнитного поля, зонами высокого ($1000 \div n \cdot 1000$ Ом·м) кажущегося электрического сопротивления. Разломы обнаруживаются по наличию резких границ между блоками с различным характером физических полей. Участки метасоматических изменений характеризуются относительно пониженными или слабо повышенными аномалиями магнитного поля, аномально высокими или низкими содержаниями калия (по гамма-спектрометрическим измерениям), областями пониженно-электрического сопротивления. При поисках месторождений урана в натриевых метасоматитах доказана эффективность детальной (масштабы 1:5000 — 1:10 000) высокоточной ($\pm 1-2$ нТл) магнитной съемки.

Границы ТМЗ устанавливаются по внешнему контуру цепочек положительных магнитных аномалий (рис. 2). Их ширина составляет несколько сотен метров, а длина — до первых километров. Размеры тел натриевых метасоматитов достигают нескольких сотен метров. Спорадическое распределение намагниченных участков в телах альбититов и последних в пределах ТМЗ определяют особенности магнитного поля. В целом магнитное поле над гранитоидами относительно спокойное. Его средняя интенсивность около 100 нТл. На этом фоне выделяется ряд локальных положительных аномалий различной формы и интенсивности. Площадь локальных аномалий редко превышает 0,5 км². Эти аномалии имеют высокий вертикальный градиент и затухают при пересчете магнитного поля в верхнее полупространство на высоту 200 м, что свидетельствует об их близкповерхностном источнике в фундаменте. Для областей развития диафторических изменений характерно наличие различно ориентированных разрывных нарушений, образующих сложные тектонические узлы, ветвления и т. п. Наиболее интенсивные метасоматические изменения, сопутствующие образованию тел альбититов, фиксируются на участках максимальных тектонических подвижек. Вместе с тем аномалии нельзя отождествлять только с телами (залежами) натриевых метасоматитов. Если тела натриевых метасоматитов прослеживаются непрерывно, то намагниченные образования распределены спорадически, они нередко выходят за контуры метасоматитов, захватывая и диафторические измененные граниты (рис. 3). По данным магниторазведки с вероятностью, близкой к 0,9, тектоно-метасоматическая зона выделяется в целом. По падению и простираанию зоны отмечается неравномерность намагниченности пород, выражаемая отношением суммарной мощности намагниченных участков к общей

Рис. 2. Схема тектоно-метасоматической зональности (А) и ее отражение в магнитном поле (Б).

1 — граниты биотитовые, порфиروбластические, неизменяемые; 2 — те же граниты интенсивно катаклазированные и диафторированные; 3 — альбититы; 4 — монцититы — граносиениты гиперстеновые; 5 — обобщенный контур тектоно-метасоматической зоны (ТМЗ); 6 — урановые месторождения; изолинии ΔT_a (нТл): 7 — отрицательные, 8 — нулевые, 9 — положительные; 10 — линия разреза А—Б

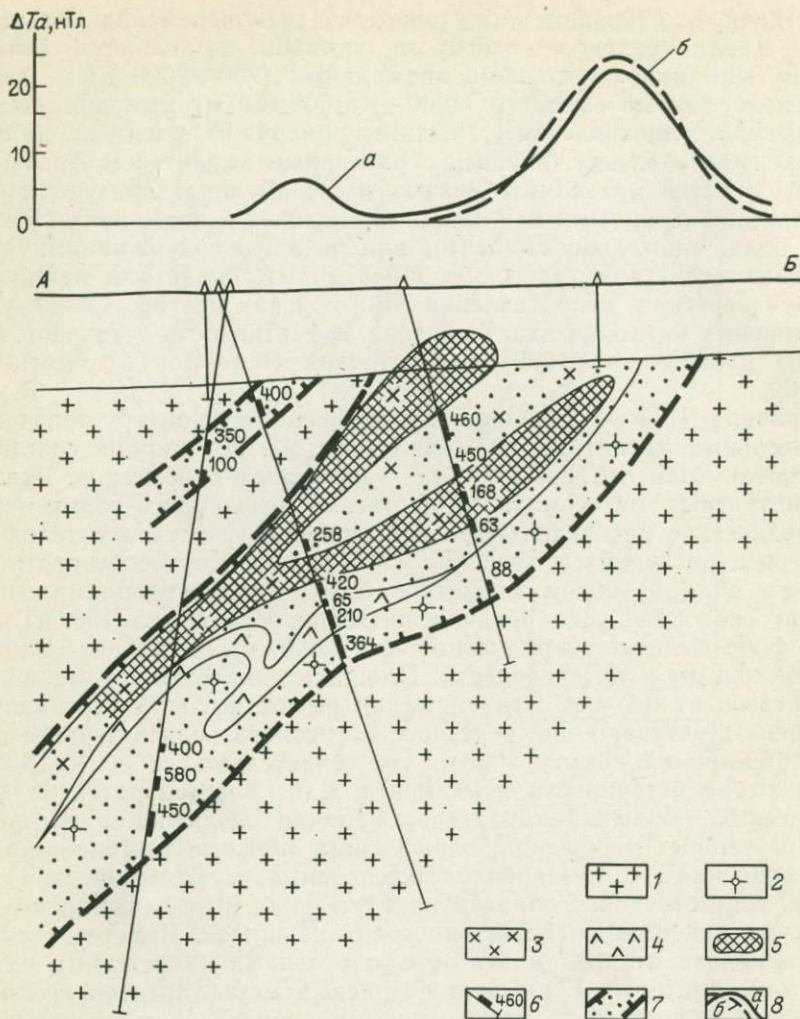


Рис. 3. Распределение магнитных интервалов в тектоно-метасоматической зоне.

1 — граниты биотитовые, порфиробластические, неизменные; 2 — те же граниты интенсивно катаклизированные и диафторированные; 3 — альбититы; 4 — сиениты; 5 — рудная зона; 6 — участки повышенной магнитной восприимчивости и ее средние значения, $\mu \cdot 10^{-7}$ СИ; 7 — контуры тектоно-метасоматических зон; 8 — графики поля $\Delta T\alpha$: а — наблюдаемого, б — расчетного

мощности зоны, изменяющимся от 0,2 до 0,4. Средняя величина магнитной восприимчивости натриевых метасоматитов ТМЗ равна 200×10^{-7} СИ. Распределение радиоактивных элементов в пределах зоны изучается с помощью гамма-каротажа скважин и радиометрического опробования керна.

Объектом исследований при поисках урановых месторождений в осадочных толщах являются наложенные впадины или локальные депрессии в узлах сопряжения глубинных разломов, характеризую-

щиеся признаками унаследованного развития. Как правило, такие впадины относятся к асимметричным грабенообразным структурам, причем оруденение локализуется как в крутых, так и в пологих бортах впадин. Впадины осложнены поперечными поднятиями и депрессиями, что вместе с меняющейся мощностью осадочного чехла и гетерогенностью разреза придает им сложное блоковое строение, отражающее мозаичное или блоковое строение фундамента впадин. Для каждого блока во всех этажах и структурных ярусах характерно длительное однонаправленное развитие — воздымание или опускание.

Собственно урановые месторождения локализируются на границе блоков с разнонаправленным развитием, преимущественно над относительно приподнятыми блоками.

Геологическому строению рудных полей и месторождений отвечают особенности морфологии и интенсивность физических полей. Так, рудному полю, приуроченному к локальной впадине в терригенной толще крупного межгорного прогиба, соответствует линейная отрицательная аномалия поля силы тяжести и положительное магнитное поле интенсивностью 200 нТл и более (рис. 4). Между гравитационным и магнитными полями намечается значимая корреляционная связь. Пережим изолиний поля в центральной части впадины отвечает поперечной валообразной структуре, к которой и приурочено полигенное месторождение урана и ряд рудопроявлений. Характерно, что в пределах рудоносного блока корреляционная связь между полями ΔT_a и Δg исчезает. Контроль оруденения положительными структурами для данного и ряда других месторождений урана, локализующихся в породах осадочного чехла, проявлен достаточно определенно (см. рис. 4). Установлены общие особенности таких структур.

1. Унаследованность развития покровных образований от состава и строения фундамента. Горстообразные выступы различной амплитуды (от 60 м до 2 км) формировались на протяжении длительного геологического времени и часто проявлены не только в породах чехла, но и в современном рельефе. Эти структуры фиксируются отчетливо и в гравитационном поле.

2. Длительность формирования горстовых поднятий, отраженная в конседиментационном строении разрезов.

3. Блоковое строение, сказывающееся на латеральном распределении фациальных комплексов. На границе блоков обычно изменяются фациально-геохимическая обстановка, мощности отдельных толщ, проницаемость пород, выклиниваются отдельные горизонты и т. д. Соответственно другими будут и значения магнитного поля и кажущихся сопротивлений.

4. В породах чехла проявляются различные по времени образования разрывные структуры, в том числе и конседиментационные, иногда несущие микро- и прожилковое оруденение, не имеющее, как правило, самостоятельного промышленного значения. Разрывные структуры фиксируются линейными минимумами в гравитационном и магнитном полях и понижениями кажущегося сопротивления.

5. В апикальных частях положительных структур нередко проявлена многоярусность оруденения. Наиболее богатые участки рудных

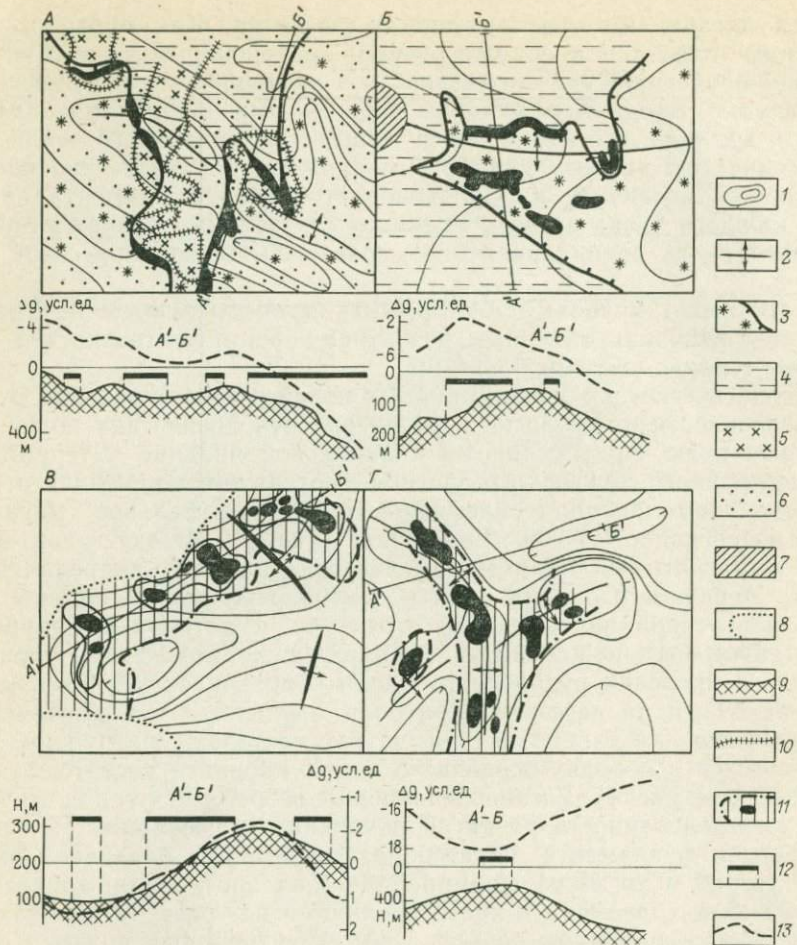


Рис. 4. Геологические схемы месторождений, их отражение в поле Δg и принципиальные разрезы по отложениям палеогена (А), мела (Б), девона (В), верхнего протерозоя (Г).

1 — стратонизогипсы продуктивного горизонта; 2 — оси положительных структур; 3 — зона развития окисленных пород; 4 — неокисленные породы; 5 — фации аллювиальных отложений заболоченной равнины; 6 — песчанки; 7 — породы фундамента; 8 — выход на поверхность продуктивного горизонта; 9 — подошва продуктивного горизонта в разрезе; 10 — границы смены фаций; 11 — проекция на горизонтальную плоскость рудных залежей: черное — балансовые руды; 12 — проекция рудной залежи в разрезе; 13 — график остаточного гравитационного поля Δg

залежей тяготеют к приподнятым частям структур (см. рис. 4, А—Г). Приуроченность оруденения к положительным структурам видна и на гравиметрических профилях.

Необходимо отметить возможность использования геофизической информации и при изучении ураноносных провинций, ураново-рудных полей и месторождений, в том числе полигенных и политипных. Кроме геологических и литолого-геохимических данных, рудные поля и месторождения можно выделять по некоторым геофизическим при-

знакам. К ним относятся: наличие гравитационного минимума, осложненного локальными аномалиями, придающими рудоносному блоку сложное мозаичное строение; общее понижение значений магнитного поля ΔT или Δz на 30—50 нТл с локальными положительными и отрицательными аномалиями; присутствие линейных аномалий тория, секущих литологические границы пород, и аномальных концентраций калия в продуктивной пачке; дифференцированные значения электрических сопротивлений с минимумами в продуктивном горизонте и высокими значениями над рудной залежью.

3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ФОРМАЦИЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ НА УРАН

Для оценки на уран метаморфических, ультраметаморфических и осадочных формаций наиболее важное значение имеют четыре геохимических показателя: 1) среднее значение урана — геохимический фон; 2) характер распределения урана; 3) формы нахождения урана; 4) величина торий-уранового отношения. Формирование геохимического фона обусловлено процессами осадконакопления, магматизма, метаморфизма, а также эпигенетическими преобразованиями, вызванными деятельностью подземных вод [30].

Фоновая радиоактивность метаморфических и ультраметаморфических пород обусловлена геохимическими особенностями исходных геологических толщ. Наиболее высокие фоновые концентрации урана, в несколько раз превышающие кларк земной коры, свойственны реоморфическим гранитоидам. Метаморфические и ультраметаморфические преобразования первичноосадочных толщ вызывают перераспределение элементов и существенное изменение форм их нахождения. С увеличением степени метаморфизма концентрация урана в породах падает. В образованиях гранулитовой фации уран встречается только в аксессуориях в виде изоморфной примеси. Привнос урана происходит на конечных стадиях ультраметаморфизма и при метасоматозе. С этими процессами связано формирование главных типов промысленных месторождений урана.

Характер распределения урана определяется степенью его рассеяния. В качестве относительной характеристики рассеяния используют коэффициент вариации V , который показывает, насколько велико рассеяние по сравнению со средним значением содержания урана ($U_{\text{общ}}$). Небольшие (50—60 % и ниже) значения коэффициента вариации свидетельствуют об однородности распределения. Резко неоднородное распределение урана обусловлено локальной сменой физико-химических условий в горных породах и реакцией последних с фильтрующими растворами. По соотношению $U_{\text{общ}}$ и V породы метаморфических и ультраметаморфических формаций можно разделить на три группы: 1 — невысокий коэффициент вариации (30—60 %) и различные значения концентраций урана; 2 — повышенный коэффициент вариации (более 60 %) и очень низкие содержания урана; 3 — высокие значения коэффициента вариации и содержания урана. Распределение урана в породах первой группы зависит от их литологического состава. Уран здесь скорее всего сингенетичен.

В образованиях второй группы уран также сингенетичен, а высокий коэффициент вариации обусловлен, вероятно, аналитическими ошибками, неизбежными, когда концентрация элемента находится на грани чувствительности метода. В породах третьей группы распределение урана резко неравномерное, что связано с наличием наложенных процессов, обусловивших привнос рудного вещества. Их можно рассматривать как благоприятные на уран.

При оценке перспективности геологических формаций на уран важное значение имеет фиксация форм нахождения его в породах и минералах. Известно, что уран образует, во-первых, собственно урановые минералы, во-вторых, входит изоморфно в состав аксессуарных и некоторых породообразующих минералов и, в-третьих, наблюдается в адсорбционном состоянии на поверхности кристаллов и зерен минералов, в жидких включениях и в межзерновой жидкости, в дефектах кристаллических структур минералов. В первом и в третьем случаях уран легко извлекается содовыми вытяжками. Это так называемый «подвижный» уран. Поскольку одним из источников «подвижного» урана являются урановые минералы (окислы), его повышенные концентрации можно считать положительным показателем при оценке перспективности пород.

Изоморфная форма урана не благоприятна для его извлечения (кроме метамиктного состояния минералов). В этом случае перспективность на уран оценивается по другим показателям. По данным И. Г. Ченцова, кроме многих аксессуарных минералов тория, циркония, редких земель, ниобия, титана уран может входить в решетки породообразующих кальциево-железистых, кальциево-магнезио-железистых и в меньшей степени кальциево-алюминиевых силикатов. Повышенную концентрацию урана в породообразующих силикатах следует считать благоприятным признаком при оценке геологических формаций на ураноносность. Из аксессуарных минералов наиболее показательны в этом отношении апатит, сфен.

Как правило, продуктивные ураноносные толщи характеризуются низкими (порядка единицы и меньше) значениями торий-уранового отношения. Однако надо иметь в виду, что А. А. Смысловым и Е. В. Плющевым отмечены случаи возрастания этой величины в продуктивных комплексах относительно вмещающих пород. Ими высказано предположение, что высокое торий-урановое отношение здесь не является первичным.

Все изложенное позволяет сформулировать комплекс благоприятных на уран радиогеохимических критериев: повышенное среднефоновое содержание общего и «подвижного» урана и высокое значение коэффициента вариации (80—100 % и выше); низкое (порядка единицы и меньше) торий-урановое отношение; резкое увеличение концентраций урана в аксессуарных минералах, особенно в апатите, сфене и в породообразующих темноцветных силикатах Ca, Mg, Fe. Ни один из перечисленных показателей не имеет самостоятельного решающего значения и должен рассматриваться в комплексе с другими. Так, повышенные среднефоновые концентрации урана сами по себе не являются надежным признаком потенциальной рудоносности метаморфических комплексов. Необходимо высокое значение коэф-

фициента вариации, который служит более контрастным индикатором рудного процесса. Если среднефоновая концентрация урана в метаморфических комплексах, содержащих метаморфогенные месторождения, может незначительно отличаться от концентраций его во вмещающих толщах, то дисперсия в продуктивных комплексах всегда выше, чем в сопредельных, на один-два порядка и более. В продуктивных толщах одновременно должно быть и относительно пониженное торий-урановое отношение (вплоть до почти полного отсутствия тория). На конечных стадиях ультраметаморфизма и при метасоматозе миграция урана и тория происходит по-разному и привносится только уран. Содержание «подвижного» урана следует рассматривать вместе с величиной его «выхода», представляющей собой отношение концентраций «подвижного» урана к общему ($U_{\text{плд}}/U_{\text{общ}}$), выраженное в процентах. Как правило, для продуктивных образований повышенные концентрации «подвижного» урана сопровождаются и высоким его «выходом». Однако иногда подобное значение этого параметра наблюдается в образованиях с низкой концентрацией общего и «подвижного» урана. Толщи метаморфических пород, характеризующиеся высоким «выходом» урана, могут служить источником этого элемента для образования месторождений в других формациях.

Некоторые исследователи считают, что для ультраметаморфических образований благоприятным признаком является повышенное содержание K и Na в продуктивных метасоматических породах по сравнению с вмещающими толщами. Для оценки перспективности метасоматитов предложен коэффициент $M = K_2O/Na_2O$. Для ураноносных формаций преимущественно калиевого состава значение его высокое (3 и выше), а натриевого состава — низкое (0,5 и ниже).

Перечисленные радиогеохимические особенности перспективных на уран метаморфических и ультраметаморфических формаций определяют специфику геохимических методов поисков. Они прежде всего должны быть направлены на оценку параметров распределения радиоэлементов и на выяснение форм их нахождения. Исследуется каменный материал, полученный при радиогеохимическом опробовании обнажений, карьеров и скважин. Опробование проводится в соответствии с существующими инструкциями, обеспечивающими получение представительных данных. Из плотных не выветрелых горных пород отбираются геохимические и минералогические пробы и образцы для изготовления шлифов и пластин. В процессе опробования необходимо обращать внимание на участки хлоритизации, карбонатизации, гематитизации, альбитизации, эпидотизации, рибекитизации, эгиринизации и т. д., а также на присутствие углистого вещества и минералов-осадителей урана: пирита, магнетита, амфибола и др. При первичной обработке каменного материала получают пробы, растертые до 200 меш, отбирают мономинеральные фракции, делают шлифы, в том числе на эпоксидной смоле для метода f -радиографий. В пробах определяют содержание общего и «подвижного» урана, тория и сопутствующих элементов. Мономинеральные фракции, также предварительно растертые, анализируются на те же элементы, что и породы [21]. Результаты анализов обрабатывают методами математи-

ческой статистики с вычислением параметров распределения элементов по разновидностям пород и формациям.

По полученным материалам строят графики и гистограммы распределения радиоэлементов и сопутствующих элементов в породах и минералах.

Для изучения форм нахождения урана используется комплекс методов: минеральных балансов, радиогеохимических и выщелачивания. При применении метода минеральных балансов из кристаллических пород выделяют отдельные минералы (породообразующие и акцессорные) или минеральные фракции, подсчитывают их процентное содержание в породе и определяют в них количество радиоэлементов. Далее рассчитываются содержания урана в породе за счет данного минерала и процент урана в породе, приходящийся на данный минерал. Знание этих величин позволяет выделять минералы-носители и минералы-концентраторы урана. Однако этим методом невозможно определить общий баланс урана в породе, так как часть его сосредоточена в трещинах и микровключениях собственно урановых, ториевых и других минералов, не поддающихся выделению. Пространственное распределение урана в породах и минералах изучается радиографическими методами различной чувствительности. Информацию о подвижной составляющей урана получают способом выщелачивания. Наиболее часто применяют содовую вытяжку — пробу кипятят 30 мин в 5 %-ном растворе соды.

В качестве примера рассмотрим материал по радиогеохимической характеристике метаморфических и ультраметаморфических формаций одного из районов. На рис. 5 и 6 приведены графики среднего содержания урана $U_{\text{общ}}$, коэффициента вариации V , величины торий-уранового отношения Th/U , среднего содержания «подвижного» урана $U_{\text{пд}}$ и величины его отношения к общему $U_{\text{пд}}/U_{\text{общ}}$.

Анализ радиогеохимического материала позволяет отметить, что пики $U_{\text{общ}}$, V и $U_{\text{пд}}$ совпадают с минимумами торий-уранового отношения. Эти участки соответствуют породам нижней терригенной и верхней углисто(графито)-терригенной метаморфических формаций. К благоприятным на уран формациям ультраметаморфического генезиса по радиогеохимическим показателям (повышенные значения среднего содержания общего урана и степени его рассеяния при одновременном снижении величины торий-уранового отношения) относятся формация щелочных пород геосинклинального этапа и платформенная формация щелочных метасоматических гранитов. В щелочных породах отмечены также повышенные концентрации «подвижного» урана ($0,53 \div 68 \cdot 10^{-5} \%$). Величины отношения $U_{\text{пд}}/U_{\text{общ}}$ здесь составляют 17—23.

При оценке осадочных формаций, наряду с такими параметрами, как повышенные $U_{\text{общ}}$ и V , учитываются геохимический тип отложений и набор первичных и вторичных минералого-геохимических признаков. К первичным признакам относятся угленосность (в том числе и наличие рассеянных углефицированных растительных остатков), битуминозность, пиритоносность, марганценосность, карбонатность, гипсоносность, каолинистость, кремнистость, соленость и некоторые другие особенности пород, возникшие при седиментогенезе и раннем

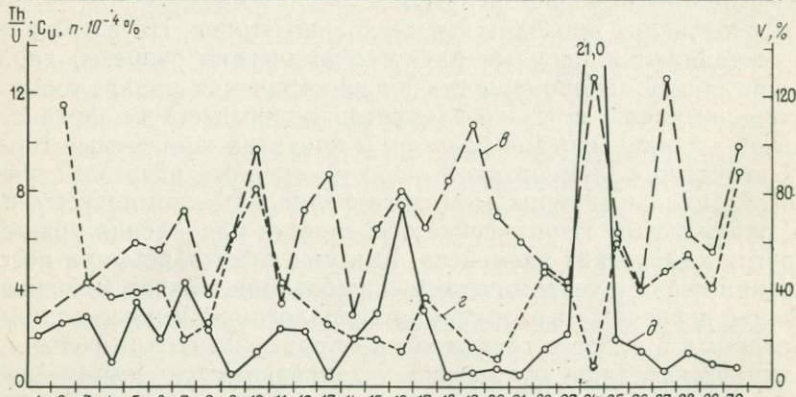
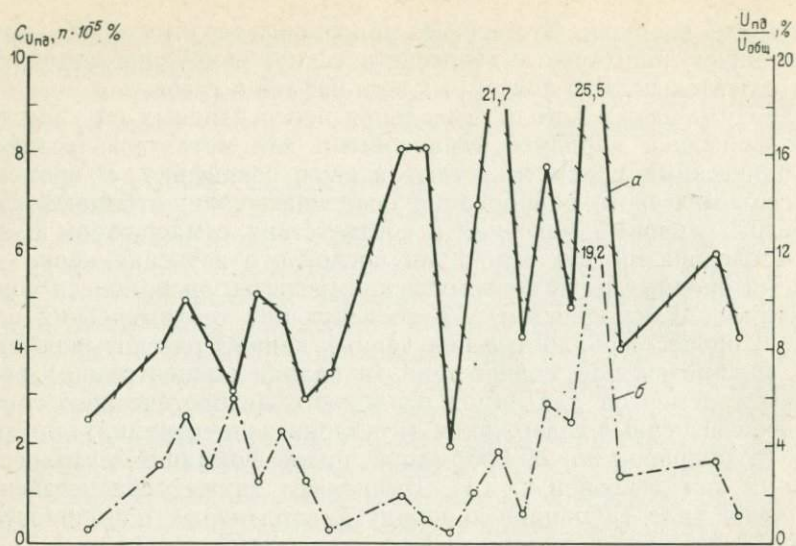
диагенезе осадков. Вторичные минералого-геохимические признаки объединяют наложенные (эпигенетические) изменения пород, связанные с деятельностью подземных вод, нефтей и газов.

Геохимические методы выявления перспективных на уран осадочных формаций наряду с одинаковыми для метаморфических пород методическими приемами имеют и свою специфику. В процессе радиогеохимического опробования осадочных толщ отбирают главным образом керновый материал в соответствии с масштабом и задачами исследований. На основании послыдного изучения керна составляются опорные радиогеохимические разрезы, являющиеся основным фактическим материалом для последующих геохимических построений. В процессе обработки полученных данных рассчитываются средние арифметические содержания (и кларки концентрации) радиоактивных элементов для пород различного литологического состава и средневзвешенные содержания (и кларки концентрации) для различных группировок пород (формаций, рядов формаций, литолого-фациальных комплексов и т. д.). Вычисляют также средневзвешенные значения (для группировок пород) квадратичных погрешностей (σ) и коэффициентов вариации (V).

Исследование проводится в несколько этапов. На первом этапе составляются опорные радиогеохимические разрезы, характеризующие общие закономерности распространения урана, тория и элементов-спутников, а также элементов геохимического фона в вертикальном направлении (по разрезу) в пределах конкретных геологических структур. «Элементарной ячейкой» опорных разрезов служат литолого-фациальные типы (литолого-фациальные комплексы) отложений, отражающие генетические особенности накопления урана, тория и других химических элементов. Как уже отмечалось, при послыдном описании керна и геохимическом опробовании важное значение имеет изучение первичных и вторичных минералого-геохимических признаков выделенных в разрезе группировок пород и их геохимических типов. Геохимические типы отложений устанавливаются путем цветового картирования пород опорного разреза. Так, сильновосстановительный (пиритовый) тип соответствует породам черным и темно-серым; восстановительный (сидеритовый и пиритовый) и слабовосстановительный (сидеритовый и вивианитовый) — серым; нейтральный (хлоритовый) — зеленым; слабоокислительный (пестроцветный) — белым, серым, зеленым, желтым, сиреневым, красным; окислительный (красноцветный) — бурым, красным, желтым и коричневым. Геохимические типы осадочных отложений уточняются после выполнения минералогических анализов и получения количественных данных о содержании органического вещества и различных валентных форм Fe, S, Mn и других элементов с переменной валентностью.

В результате анализа данных по опорным разрезам выделяются геохимические специализированные комплексы пород (толщи, формации), содержащие сорбенты и восстановители урана и сопутствующих элементов, характеризующиеся повышенными концентрациями урана и ряда других элементов.

Тектонический режим седиментогенеза, типы литогенеза, геохимические типы отложений и особенно эпигенетические преобразова-



Геологические формации	Верхняя терригенная	Трапидиалитовая	Нижняя терригенная	Сланцево-кварцевая	Гнейсифицированные равнинные и вулканогенные	Молассовая	Лагунная карбонатная	Углисто-графитовая терригенная	Джеспилитовая осадочная и вулканогенно-осадочная	Нижняя терригенная	Сплитто-диабазовая	Гнейсифицированная вулканогенно-терригенная
Тектонический режим	Платформенный											
Возраст	PR ₂ 1200-1600 млн. лет								PR ₁ , 1600-2600 млн. лет			AR 2600-3500 млн. лет

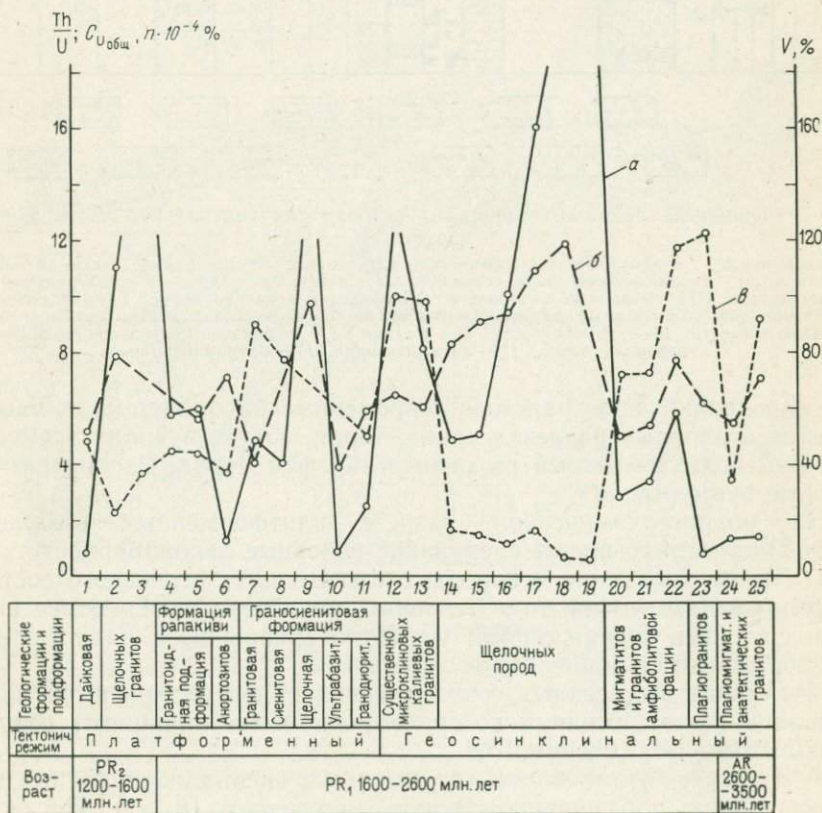
Рис. 5. Радиогеохимическая характеристика пород метаморфизованных осадочных и вулканогенных формаций.

Типы пород: 1 — кварциты (29 проб); 2 — пиррофиллитовые сланцы (11); 3 — кварцевые порфиры, метадиабазовые порфиры и сланцы (15); 4 — кварцитовидные песчаники и сланцы (22); 5 — клевситы всех разновидностей (33); 6 — гнейсы биотитовые, пироксен-биотитовые и др. (235); 7 — гнейсы графит-биотитовые (24); 8 — существенно биотитовые (29); 9 — метапесчаники полевшлат-биотит-кварцевые (11); 10 — сланцы кварц-карбонат-биотитовые (21); 11 — сланцы рогообманково-биотит-кварцевые (54); 12 — карбонат-магнетит-хлоритовая порода (28); 13 — мраморы кальцитовые и кальцит-доломитовые (111); 14 — кальциды пироксеновые и амфибол-пироксеновые (51); 15 — сланец углистый графитсодержащий (99); 16 — сланец углисто-графитовый (32); 17 — микросланцы углисто-кварц-биотитовые (48); 18 — кварцит пироксен-магнетитовый (45); 19 — кварцит железистый (79); 20 — кварцит железистый (289);

21 — кристаллические сланцы пироксеновые и пироксен-амфиболовые (71); 22 — сланцы разного состава (38); 23 — сланцы разного состава (161); 24 — гравелито-сланцевая порода (31); 25 — аркозовые песчаники (39); 26 — конгломераты (50); 27 — зеленые сланцы (27); 28 — гнейсы амфибол-биотитовые (196); 29 — амфиболиты (33); 30 — гнейсы гиперстенные, двупироксеновые и другие (259). Графики содержания (C), отношения содержаний и коэффициента вариации (V): а — $U_{\text{пд}}/U_{\text{общ}}$, б — $C_{U_{\text{пд}}}$, в — V, г — Th/U, д — $C_{U_{\text{общ}}}$.

Рис. 6. Радиохимическая характеристика пород ультраметаморфических формаций.

Типы пород: 1 — диабазы, диабазовые порфиры, габбро-диабазы (107 проб); 2 — граниты метасоматические (27); 3 — щелочные сиениты (36); 4 — граниты мелкозернистые (70); 5 — граниты рапакиви и рапаквивидные (56); 6 — основные породы (31); 7 — граниты микроклиновые порфиридные (89); 8 — сиениты (161); 9 — щелочные и нефелиновые сиениты (25); 10 — перидотиты, пироксениты (25); 11 — гранодиориты (132); 12 — граниты плагиоклаз-микроклиновые (71); 13 — аллитогематитовые граниты (26); 14 — сиениты (135); 15 — альбититы (20); 16 — щелочные сиениты (318); 17 — альбититы (452); 18 — карбонатно-альбититовая порода; 19 — сиенит-аплитовая порода; 20 — мигматиты (85); 21 — граниты разного состава (418); 22 — граниты калиевые трахитоидные (42); 23 — граниты гранато-биотитовые (85); 24 — граниты гиперстенные с черным кварцем (61); 25 — плагиомигматиты и граниты гранулитовой фации (597). Графики содержания (C), отношения содержаний Th/U и коэффициента вариации (V): а — $U_{\text{общ}}$, б — V, в — Th/U



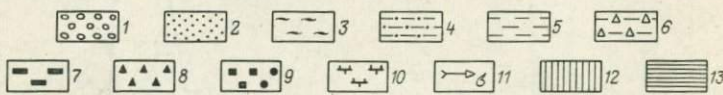
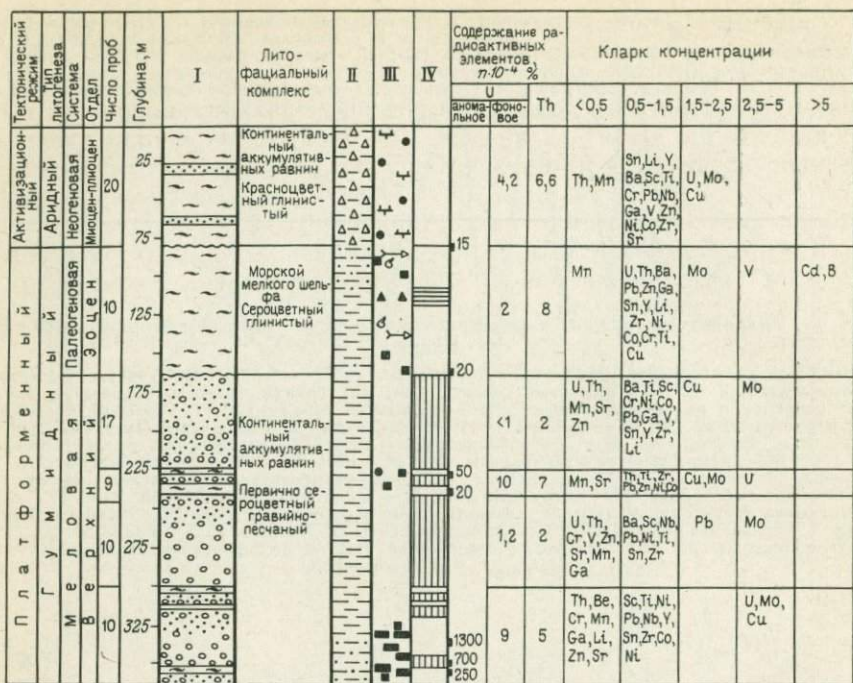


Рис. 7. Опорный радиогеохимический разрез для центральной части молодой платформы.

I — типы пород: 1 — конгломераты, галечники, гравийники; 2 — песчаники, пески; 3 — глины, аргиллиты; II — геохимические типы отложений: 4 — восстановительный, 5 — нейтральный, 6 — окислительный; III — первичные минералогеохимические признаки пород: 7 — рассеянный углеродифицированный растительный детрит, 8 — рассеянное органическое вещество битумного ряда, 9 — пиритность, 10 — карбонатность, 11 — фауна; IV — вторичные минералогеохимические признаки пород: 12 — лимонитизация, 13 — битуминизация

ния определяют пространственно-временные закономерности распределения в опорных разрезах урана, тория, сопутствующих элементов и общий полиэлементный геохимический фон пород. Рассмотрим некоторые примеры.

На радиогеохимическом разрезе платформенных отложений (рис. 7) отчетливо видны следующие основные закономерности.

1. Глины, песчаники и породы сложного литологического состава, сформированные в аридных условиях, характеризуются более высокими средними содержаниями урана по сравнению с аналогичными образованиями гумидного типа литогенеза.

2. Породы выделенных геохимических типов различаются по содержанию урана, тория и по группировкам (ассоциациям) сопутствующих химических элементов.

3. В разрезе установлены геохимически специализированные комплексы пород, обогащенных ураном (в среднем 10 т/т). Последние

приурочены к участку разреза с явными следами эпигенетически измененных лимонитизированных пород.

Исследования показали, что накопление урана происходило в основном на ранних стадиях литогенеза вмещающих пород и связано с седиментогенезом и диагенезом. Эти процессы получили преимущественное развитие в толщах, интенсивно обогащенных органическим веществом, главным образом битумного ряда. Содержание рассеянного органического вещества составляет 10—20% и более.

Таким образом, уже на этапе составления опорных разрезов выделяются группировки пород — литолого-фациальные комплексы, потенциально перспективные на уран.

На втором этапе радиогеохимических исследований устанавливаются закономерности латеральных изменений содержания радиоактивных и сопутствующих элементов по определенным характерным направлениям — от континента в глубь седиментационных бассейнов, в пределах палеоконтинентов, морских и озерных палеобассейнов и т. п. Выясняются особенности распределения радиоактивных элементов в фациальном профиле, выделяются геологические образования (формации, литолого-фациальные комплексы, литофации и т. д.) с нормальным и нарушенным распределением радиоактивных элементов.

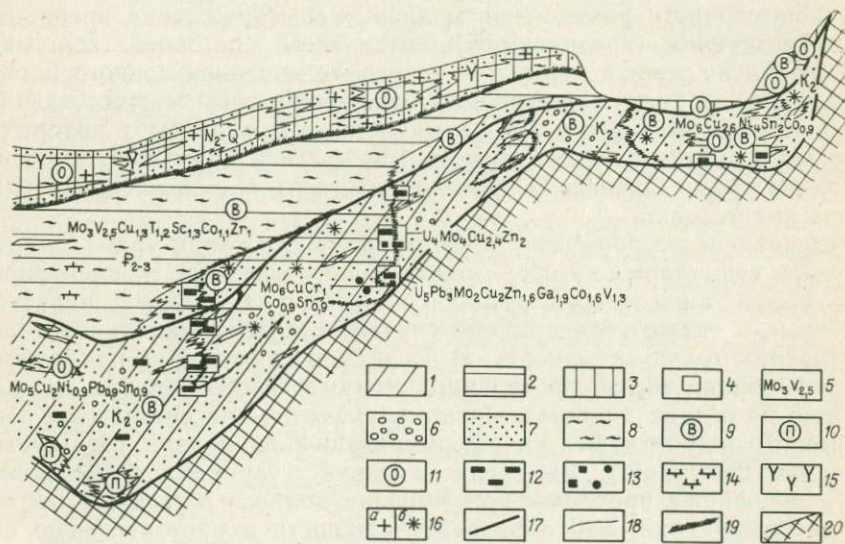


Рис. 8. Пример обобщенного радиогеохимического профиля активизированной части молодой платформы.

Содержание урана: 1 — ниже кларкового, 2 — близкое кларковому, 3 — выше кларкового; 4 — участки интенсивного накопления урана и сопутствующих элементов (Se, Mo, V); 5 — характерные группировки химических элементов по кларковым концентрациям; литологические типы пород: 6 — конгломераты, гравийники, галечники, 7 — пески, песчаники, 8 — глины; геохимические типы отложений: 9 — восстановительный, 10 — слабовосстановительный, 11 — окислительный; первичные минерало-геохимические признаки пород: 12 — рассеянный углефицированный детрит, 13 — пирит и марказит, 14 — карбонатность, 15 — гипсоносность; вторичные минерало-геохимические признаки: 16 — лимонитизация; а — грунтовая, б — пластовая; границы: 17 — стратиграфических подразделений, 18 — литологических пачек, 19 — зон выклинивания пластового окисления; 20 — палеозойский фундамент

Рассмотрим пример нарушенного первично-конституционального распределения урана в результате эпигенетических процессов в пределах мезо-кайнозойских отложений окраинной части молодой платформы (рис. 8). В зоне пластовой лимонитизации в толще верхнего мела установлено неоднородное распределение урана ($V=100\%$) при весьма низких его фоновых содержаниях (менее $1,5 \cdot 10^{-4}\%$) в сероцветных породах за пределами зоны пластового окисления. На замыкании зоны пластового окисления, на участках скопления органического вещества угольного ряда наблюдается аккумуляция урана. В этих же участках происходит повышение уровня накопления ряда халькофильных элементов — Cu, Zn, Ga, Pb.

Приведенные примеры показывают, что опорные радиогеохимические разрезы и профили позволяют выявить наиболее характерные особенности вертикальной и латеральной зональностей распределения радиоактивных элементов, наметить эпохи первичного и эпигенетического перераспределения и аккумуляции урана, тория и сопутствующих элементов, выделить районы, перспективные на урановое оруденение различных генетических типов.

4. МЕТОДЫ ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА; ФАЦИИ, БЛАГОПРИЯТНЫЕ ДЛЯ УРАНОВОГО РУДОНАКОПЛЕНИЯ

Закономерности размещения урановых месторождений в породах осадочного чехла определяются прежде всего историей геологического развития земной коры, или точнее, ее континентального блока, в пределах которого сосредоточены важнейшие типы месторождений. Благоприятные фациальные и формационные комплексы, с которыми могут быть связаны повышенные, в том числе и промышленные концентрации урана, зависят в конечном итоге от тектонических и климатических условий.

Установлена тесная связь повышенных содержаний урана с органическим веществом, которое может непосредственно концентрировать уран и образовывать ураноорганические соединения, являться сорбентом, а также (более общий случай) создавать восстановительную геохимическую обстановку. В последнем случае уран накапливается в условиях восстановительного геохимического барьера в осадке, чаще на стадии диагенеза (седиментационно-диагенетические концентрации) или позднее — в сформировавшейся породе (эпигенетические концентрации). Выяснение условий и времени рудоотложения — важнейшие проблемы при решении вопроса о генезисе урановых месторождений. Это определяет важность и настоятельную необходимость фациально-палеогеографических реконструкций, задачами которых являются: 1) установление источников сноса осадочного материала и урана в частности; 2) выяснение путей и способов переноса осадочного материала, в том числе и урана; 3) воссоздание условий образования отложений (фаций), благоприятных для первичного (седиментационно-диагенетического) и позднейшего, катагенетического (эпигенетического) накопления урана.

При фациально-палеогеографическом анализе необходим комплексный подход, включающий три основных момента.

1. Литологическое и геохимическое исследование осадочных пород — их вещественного состава, структурных и текстурных особенностей, главным образом имеющих генетическое значение (литофациальный анализ).

2. Изучение остатков и следов жизнедеятельности древних организмов с целью установления их различий в разновозрастных отложениях разных районов и восстановления условий обитания и захоронения (биофациальный анализ).

3. Исследование формы осадочных тел, их строения и взаимоотношения с разновозрастными геологическими телами, подстилающими и покрывающими отложениями, а также нередко со структурой и рельефом фундамента.

На состав и характер терригенных компонентов, входящих в рудоносные породы, существенно влияют длительность транспортировки, а также климат областей сноса. Так, в гумидном климате происходит выветривание многих минералов, и в связи с этим отмечается относительное обогащение осадков кварцем. В соответствии с этим степень выветрелости минералов и особенно полевых шпатов позволяет получить некоторые сведения палеоклиматического характера. Важные выводы можно сделать при картировании пространственного распределения минеральных ассоциаций, т. е. выделении терригенно-минералогических провинций, а также при выяснении направлений уменьшения содержания неустойчивых минералов и возрастания содержания устойчивых, указывающих на пути транспортировки обломочного материала.

Аутигенные минералы имеют большое значение для восстановления физико-географических условий и особенностей среды осадконакопления. При этом важно проанализировать седиментационные и частично диагенетические, а не катагенные минералы. Использование аутигенных минералов для восстановления геохимической обстановки осадконакопления в общем виде достаточно сложно, так как большинство из них, по крайней мере такие распространенные соединения железа, как сульфиды, карбонаты, силикаты, формируются уже при диагенезе. Из геохимических обстановок, способствующих концентрации урана, наибольший интерес представляют восстановительные — сульфидная и глеевая (сидеритовая), а среди минералов-индикаторов — пирит (марказит) и сидерит. Однако для решения вопроса о том, на стадии седиментации или диагенеза возникают эти восстановительные условия, необходимо привлекать сведения о биоценозах [22].

Данные о структурной характеристике пород, развитых в районах поисков месторождений урана, также весьма важны для фациального анализа. Структурные особенности и прежде всего гранулометрия пород используются на самом первом этапе фациального анализа для разделения отложений, выявления и обособления естественных групп, отличающихся друг от друга теми или иными показателями. С этой целью анализируется распределение фигуративных точек на треугольных диаграммах, сопоставляются и группируются в отдельные типы гистограммы, кумулятивные кривые и др.

Строятся карты, на которых в изолиниях показывается распределение по площади среднего диаметра частиц, модальных или медианных значений, коэффициента отсортированности, наиболее грубых фракций и т. п.

Анализируются различные «генетические диаграммы», типа диаграмм Л. Б. Рухина и Р. Пассега, что позволяет на основе изучения гранулометрического состава установить генезис отложений. Положение точек на диаграммах определяет динамику среды отложений в разных фациях.

Тектурные признаки, характеризующие главным образом динамику среды отложения, могут быть объединены в следующие основные группы — тип слоистости, разнообразные знаки на поверхности пластов и ориентировка удлиненных фрагментов как внутри слоев, так и на их поверхностях.

Появление слоистой текстуры, несмотря на разнообразие форм ее проявления, в конечном счете отражает изменение среды переноса и осаждения, поэтому разные ее виды характеризуют и разную динамику (преимущественно гидродинамику). Большой интерес представляет тонкая правильная горизонтальная слоистость, имеющая иногда вид микрослоистости. Она часто характеризует условия накопления толщ, обогащенных органическим веществом. Ее происхождение может быть различным, она встречается и в мелководных, и в очень глубоководных отложениях. Но во всех случаях общее и необходимое условие ее формирования — спокойная обстановка в придонном слое. Если обстановка осаждения спокойная и нет перемещения вод, то нередко в осадках возникает дефицит кислорода, что способствует накоплению и главное сохранению в осадке органического вещества, а часто и повышенных концентраций урана [9, 47].

Наличие косослоистых текстур свидетельствует об отложении материала в обстановке направленного течения — речного, прибрежного или внутриводоемного, а также эолового накопления в субаэральных условиях, причем наклон косых слоев указывает направление течения или ветра. Как правило, в таких условиях в результате активного перемещения водной толщи возникает окислительная обстановка, неблагоприятная для первичной фиксации урана. Вместе с тем, активная динамика приводит к накоплению относительно крупнозернистого и отсортированного обломочного материала, что, в свою очередь, обуславливает повышенную проницаемость пород и является благоприятным фактором при формировании эпигенетических концентраций урана [6, 9].

Среди тектурных признаков поверхности слоев важное значение имеют знаки ряби, которые позволяют установить генезис отложений (аэральный или субаквальный). Трещины усыхания и следы наземных животных указывают на континентальные или прибрежные обстановки. Многие особенности среды осаждения устанавливаются по биогенным текстурам — следам илоедов, сверлильщиков и др. [8, 22]. Наличие в отложениях ориентированно расположенных удлиненных фрагментов — остатков организмов, галек и т. д. позволяет восста-

навливать характер течений или волнений, их направление, различать русловые и прибрежные отложения и т. п.

Изучение органических остатков дает возможность выяснить многие особенности среды осадконакопления. Ископаемые биоценозы хорошо отражают местные условия среды, а танатоценозы характеризуют уже не среду обитания, а обстановку захоронения и прежде всего ее гидродинамику; однако поскольку раковинный материал далеко не переносится, то и по танатоценозам также можно с той или иной степенью вероятности реконструировать физико-химические условия среды. В ряде случаев даже простое определение состава организмов позволяет сделать некоторые выводы об условиях осадконакопления.

Нахождение остатков весьма разнообразной в таксономическом отношении фауны и флоры свидетельствует о существовании достаточно теплого морского бассейна с нормальной соленостью и хорошей аэрации водной толщи. Напротив, однообразие и большое число особей одного вида указывают на специфические условия — определенную соленость, температуру, гидродинамику и т. д. Организмы с крупными и толстостенными раковинами обитают в условиях активной гидродинамики, а тонкостенные хрупкие — в очень спокойной обстановке ниже зоны взмучивания, где создаются условия накопления и захоронения органического вещества.

Донные водоросли как фотосинтезирующие организмы — надежные показатели малых глубин. При средней прозрачности воды синезеленые водоросли обитают на глубинах не более 20 м, зеленые — на глубинах до 50 м и только багряные, которые могут использовать наиболее глубоко проникающие в воду лучи, живут в ряде случаев на глубине до 150 м. Наличие водорослей свидетельствует об окислительной среде и хорошей аэрации в воде и в придонном слое, так как в процессе фотосинтеза водоросли выделяют кислород.

Восстановительная среда и ее индикаторы, как, например, сульфиды железа, в этих фациях возникают уже на стадии диагенеза. Именно тогда возможна в той или иной степени фиксация урана.

При фациальном анализе необходимо изучить морфологию осадочных тел и их взаимоотношения друг с другом.

Для выяснения формы осадочных тел целесообразнее всего строить карты мощностей, которые полезно дополнить профильными разрезами; последние позволяют установить характер контактов и взаимоотношений рудного тела с вмещающими породами, что в свою очередь имеет часто генетическое значение. В одних случаях используются карты мощностей стратиграфического подразделения, в других — какой-либо литологической разности.

Для отражения распределения типов осадков изучаемого стратиграфического подразделения составляется литолого-фациальная (лито-фациальная) карта [31]. Она содержит некоторые генетические данные, основанные только на литологических признаках пород, но обычно не отражает условий их образования. Кроме литолого-фациальной, необходимо построить дополнительную серию карт и схем, что позволит детализировать характер латеральной изменчивости, выделить детали и особенности физико-географических условий осад-

конакопления. Это могут быть карты мощностей различных типов пород, схемы изменения гранулометрических параметров, распределения отдельных минералов или терригенно-минералогических провинций и т. д.

Литолого-фациальная карта является основой для перехода к составлению фациальной карты, на которой реконструируются условия образования осадков на основе генетической интерпретации характера литологической изменчивости. В данном случае привлекается весь комплекс данных, полученных при изучении остатков фауны и флоры, различные генетические диаграммы, структурные и текстурные особенности отложений, морфологии осадочных тел и их взаимоотношения с вмещающими породами и т. д. Поскольку особенности изменения мощностей часто помогают выяснению условий образования осадков, желательно совмещать изопакиты и литологию изучаемого комплекса; можно также отметить некоторые генетически важные особенности отложений, наличие и характер органических остатков. Последовательность составления фациальной карты показана на рис. 9.

При прогнозировании, поисках и изучении урановых месторождений нельзя ограничиваться составлением традиционных фациальных карт. Следует дополнительно восстанавливать древний рельеф, проводить палеотопографические реконструкции, т. е. комплексировать фациальное и палеогеоморфологическое картирование. Методика реконструкции палеорельефа разработана и внедрена в практику геологических исследований [31].

Большую помощь при фациальном анализе может оказать изучение фундамента, его рельефа и внутренней структуры, особенно если исследуемый комплекс осадочных отложений залегает непосредственно на фундаменте или отделен от него отложениями небольшой мощности. Рельеф фундамента и его контрастность, характер блоковых движений определяют положение источников сноса, в значительной степени направление транспортировки осадочного материала, положение депрессионных участков, где формируются водоемы стока — озера, болота и т. д. По зонам разломов фундамента, как наиболее ослабленным, нередко развиваются водотоки и речные долины.

Фациальные карты необходимо дополнять фациально-палеогеоморфологическими профилями; желательно проходить их вкрест простирания фациальных зон через пункты, в которых имеются достаточно подробные данные о разрезе (детально задокументированные обнажения, скважины и др.).

Введение в профиль элементов палеорельефа обусловлено тем, что глубины образования осадков различных фаций не одинаковы. Существует целый ряд аккумулятивных форм, где повышенная относительно фоновых значений мощность обусловлена не интенсивным прогибанием, а более быстрым накоплением осадков (риффы, бары, косы, пересыпи, прирусловые валы и аккумулятивные русла в дельтах и т. д.). Практикуемое же обычно выравнивание верхней границы ликвидирует все эти различия и построение профиля теряет

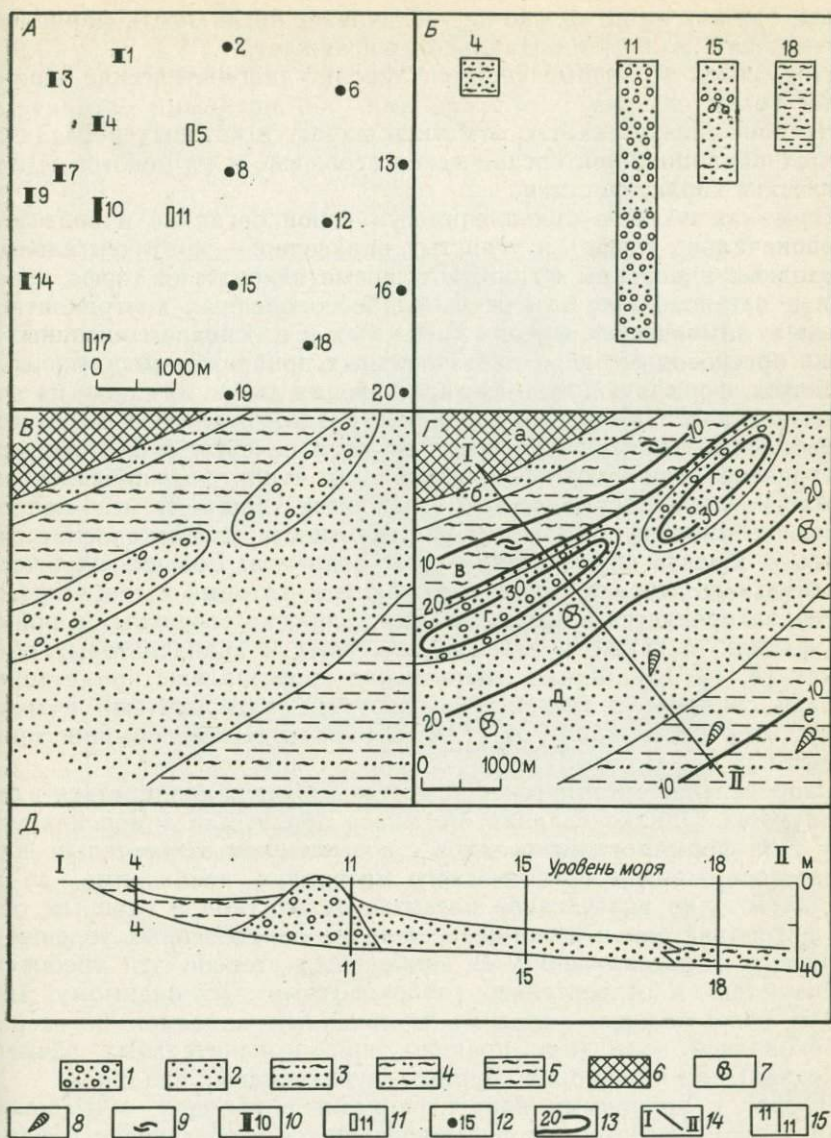


Рис. 9. Схема последовательности составления фациальной карты и профиля.
 А — схема расположения изученных разрезов, Б — литологические колонки основных разрезов, В — литолого-фациальная карта, Г — фациальная карта, Д — фациальный профиль; песчаники: 1 — крупно- и среднезернистые плохо отсортированные, 2 — средне- и мелкозернистые хорошо отсортированные, 3 — мелкозернистые алевролитовые; 4 — мелкозернистые песчаники и алевролиты, часто глинистые; 5 — глины и глинистые алевролиты; 6 — область отсутствия отложений изучаемого комплекса; фауна: 7 — морская, 8 — то же, тонкостенная, 9 — солоновато-водная; 10 — обнажения и их номера; 11 — шурфы, канавы и их номера; 12 — скважины и их номера; 13 — изопакиты; 14 — направление профильного разреза; 15 — положение разреза на профиле и его номер; фациальные обстановки: а — низменная суша, б — прибрежно-пляжевые отложения, в — лагунные отложения, г — бары, д — отложения мелководно-морской части шельфа, е — отложения более морской части шельфа

смысл, так как он не только не увеличивает наглядность фациальных соотношений, но и принципиально их искажает.

Поскольку первичные седиментационно-диагенетические концентрации урана связаны с отложениями, обогащенными органическим веществом, следует кратко отметить фации, в которых в различных формах накапливается органическое вещество, и их некоторые литологические характеристики.

Основная область накопления гумусовой органики в виде углей (первоначально торфа) и углистых включений — континентальные и переходные к морским фации. Пластовые накопления торфа образуются в пресноводных или очень слабоосолоненных внутриматериковых, лимнических фациях (верховых и в основном низинных), а также пресноводных и солоноватоводных прибрежно-морских озерах и болотах, формирующихся из зарастающих лагун, лиманов, на дельтовых низинах. При этом в среднем и позднем палеозое, когда только начался выход растительности из моря на сушу и она была распространена лишь в прибрежной области суши, формировались прибрежно-морские параллические угленосные толщи. В мезо-кайнозое в связи с широкой экспансией растительности угленакопление сместилось в область внутриматериковых водоемов. Большое количество растительного детрита различного размера, который затем углефицируется, захороняется в аллювиальных, особенно старичных и пойменных фациях, а также в наземно-дельтовых и авандельтовых обстановках [8, 12, 13]. Фации лимнические представлены кроме торфов и углей глинами, в том числе углистыми, алевролитами и мелкозернистыми песчаниками с углистым материалом; обычна тонкая правильная слоистость [8].

Сапропелевое органическое вещество может накапливаться в озерных фациях. Однако главная его масса образуется в морских условиях. Для формирования осадков с повышенным относительно кларкового содержанием органического материала необходимо, во-первых, достаточно интенсивное развитие организмов и главным образом фитопланктона и, во-вторых, наличие определенных условий захоронения и fossilization. В наибольшей степени эти требования реализуются в относительно глубоководных (по-видимому, 100—1500 м, реже больше) условиях котловинных водоемов, во всей их глубоководной зоне (как правило, при незначительных размерах последней) или на склонах крупных глубоководных впадин.

Наряду с урановыми концентрациями в породах, обогащенных органическим веществом и формировавшихся в обстановке дефицита кислорода, известно и его седиментационно-диагенетическое накопление в отложениях с кларковым уровнем органического углерода, возникших в окислительной обстановке, на что указывают, в частности, остатки водорослей и разнообразной донной фауны. В этом случае восстановительные условия, причем со значениями Eh, достаточными для восстановления и осаждения урана, создавались при диагенезе за счет разложения органического вещества обитавшей на дне фауны и флоры.

Рассмотрим некоторые примеры, иллюстрирующие положение рудных залежей в фациальном профиле осадочных образований.

I. В уран-угольных месторождениях неогена, связанных с породами угленосной формации, рудные залежи приурочены как к угольным пластам, так и к песчано-глинистым слоям, обогащенным углефицированным растительным детритом. Схематический литолого-фациальный профиль месторождения и соотношение в этом профиле различных типов пород указывают на то, что зона рудоносности тяготеет к прибрежной части палеобассейна (рис. 10).

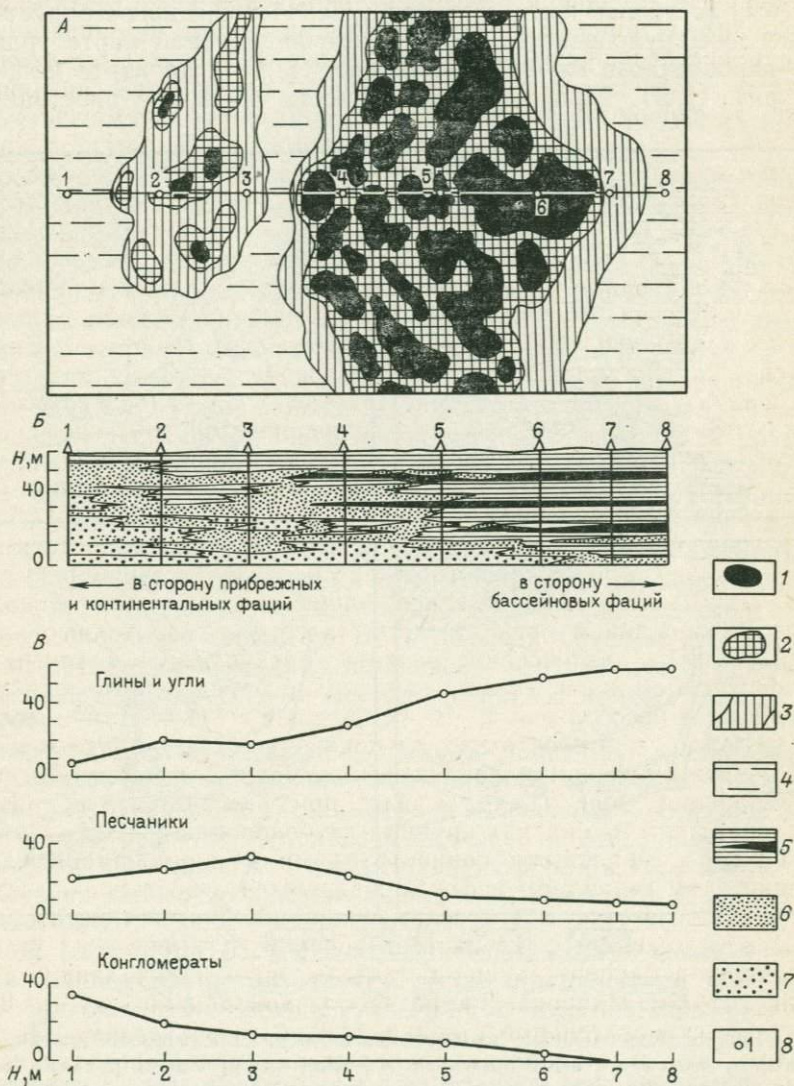


Рис. 10. Размещение рудных залежей в угленосных отложениях.

А — морфология рудных залежей в плане, Б — литолого-фациальный профиль вкостр простирания рудной залежи, В — размещение различных типов пород в профиле палеобассейна; 1 — 4 — постепенно снижающиеся содержания урана; 5 — угольный пласт в глинистой пачке; 6 — песчаники; 7 — гравелиты и конгломераты; 8 — скважины и их номера

Месторождения в угленосных формациях рассматриваются в основном как полистадийные, формировавшиеся на разных стадиях литогенеза, начиная с накопления осадков, их диагенетического пережарения, и последующих этапах эпигенетического изменения. В связи с полистадийным процессом рудонакопления литолого-фациальный анализ таких месторождений используется как один из основных методов прогнозирования их аналогов.

II. Для одного из месторождений в карбонатных породах палеогена был составлен комплект карт (рис. 11). Он иллюстрирует положение зоны рудоносности на литолого-фациальной карте ураноносного карбонатного горизонта (см. рис. 11, А) и на карте мощностей (см. рис. 11, В). Выявляются особенности не только пространствен-

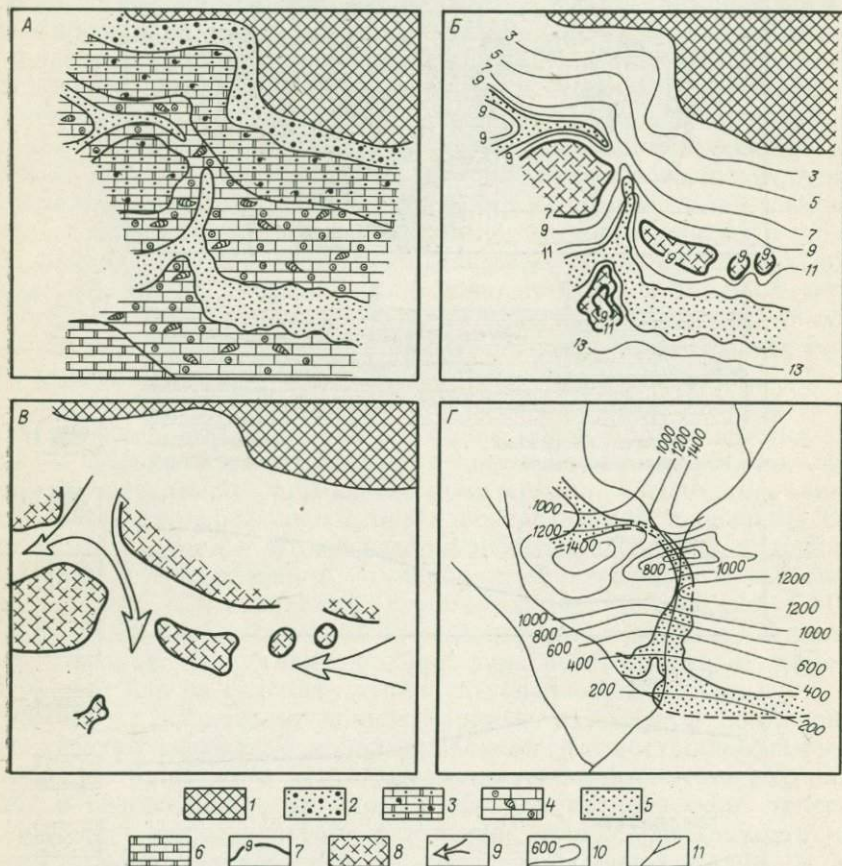


Рис. 11. Расположение зоны рудоносности на схематических картах.

А — литолого-фациальная карта ураноносного карбонатного горизонта, В — карта изопахит, В — палеодинамическая схема прибрежной части палеогенового бассейна, Г — структурная карта кровли горизонта; 1 — палеосуша; 2 — прибрежные обломочные красноцветные отложения с карбонатным цементом; 3 — прибрежные доломитово-известняковые отложения с примесью обломочного материала; 4 — мелководные органогенно-оолитовые известняки; 5 — зона рудоносности; 6 — гипсово-доломитовые отложения; 7 — изолинии равных мощностей карбонатного горизонта; 8 — подводные поднятия палеобассейна; 9 — направление палеотечения; 10 — изогипсы кровли горизонта; 11 — современная речная сеть

ного положения этой зоны, но и ее соотношения с подводными поднятиями и впадинами, которые развиты в пределах прибрежной части палеобассейна. Достоверность палеорельефа, приведенного на картах мощностей, подтверждается наличием реперных горизонтов — тонкослоистых пелитоморфных доломитов, залегающих в кровле каждой карбонатной рудоносной пачки пород и четко выдерживающихся по всей площади месторождения.

Палеодинамическая схема (см. рис. 11, В) для того же горизонта месторождения, согласующаяся с литолого-фациальной картой и картой изомощностей, построена по результатам замеров косой слоистости и другим признакам, позволяющим судить о преимущественном направлении палеотечений.

Генетическая интерпретация некоторых форм мезорельефа дна палеобассейна показала, что наиболее крупные подводные поднятия имели тектоническое происхождение. Некоторые из них, например купол в западной части месторождения, выделяются и в современном рельефе, что свидетельствует об унаследованном характере их развития. Более мелкие положительные формы рельефа соответствовали баровым образованиям. К отрицательным формам рельефа дна относились ложбины подводных русел на продолжении авандельта и подводные террасы, причем первые ориентированы вкрест, а вторые — вдоль береговой линии. В плане рудоносная полоса распадается на крупные рудные залежи и отдельные рудные тела.

Изучение руд и вмещающих пород месторождения [8, 9] позволяет сделать вывод о том, что положение рудоносной полосы определялось процессами осадконакопления и диагенеза рудовмещающих пород, а современные тектонические структуры не повлияли на формирование рудоносной полосы в целом. Вместе с тем дизъюнктивные и пликвативные дислокации предопределили динамику подземных вод и интенсивность развития эпигенетических процессов в породах рудоносных горизонтов. На отдельных участках месторождений они проявлены настолько интенсивно, что побудили некоторых исследователей отнести эти месторождения к классу эпигенетических [6].

По совокупности имеющихся данных описанное месторождение урана, приуроченное к карбонатным породам, относится к полистадийным. Образование его связывается в основном с седиментацией и диагенезом осадков. Литолого-фациальное и фациально-палеогеографическое картирование рудовмещающих пород в этом и аналогичных случаях является одним из важнейших элементов поисково-разведочных работ.

III. В ряде работ [5, 9] описаны месторождения урана в терригенных толщах, сформировавшиеся на стадии диагенеза (экзодиагенеза) осадков и измененные в той или иной мере более поздними, наложенными эпигенетическими процессами. Они расположены в районах с различными тектоническим строением и историей развития: 1) во впадинах орогенных областей с блоковым строением фундамента; 2) во впадинах областей платформенного типа, в пределах которых хорошо выражены погребенные аллювиальные долины. Мощности осадочных отложений, выполняющих впадины, резко раз-

личны — в первом случае они достигают 1500 м, во втором — первые сотни метров. Отмечается значительно большая роль грубообломочных отложений в разрезах орогенных впадин. Вместе с тем выявляются и общие черты строения районов. К наиболее важным из них относятся ритмичность осадочных отложений и приуроченность к заключительным частям ритмов относительно мелкозернистых песчаников, алевролитов и алевропелитов, обогащенных гумусовой органикой. Именно к этим частям разреза, характеризующимся схожим фаціальным обликом, и приурочено урановое оруденение. Во впадинах орогенного типа урановые руды подчинены обогащенным органическим веществом мелкообломочным породам, залегающим среди пролювиально-делювиальных отложений подгорно-веерного пояса; в депрессиях платформенного типа — мелкообломочным породам русловой и пойменной фаций равнинно-долинного пояса [9].

Время рудоотложения уточнялось по данным изучения руд методом радиационных дефектов (ЭПР-спектроскопия), свинцово-изотопным методом и оценкой их радиоактивного равновесия. По одному из объектов было проанализировано 240 проб. Получены сигналы поглощения на ЭПР-спектрометре. Выявлены три совокупности проб (рис. 12).

Совокупность I отличается довольно высокими радиационными дефектами (РД) в минералах-дефектоносителях при относительно низком содержании урана в пробах и коэффициенте радиоактивного равновесия (K_{pp}), превышающем обычно 100 %. Эти пробы, составляющие 14,4 % от общего числа, расположены в верхней левой части графика. Для совокупности II характерна прямая, с небольшими отклонениями зависимость между РД в минералах-дефектоносителях (в кварце, полевом шпате) и содержанием урана в пробах. К этой совокупности относится около 80 % общего числа проб. Коэффициент K_{pp} таких проб близок к 100 %. Совокупность III обладает сравнительно низкой интенсивностью РД в минералах-дефектоносителях, при наиболее высоком содержании урана в пробах и $K_{pp} < 100$ %. Такие пробы (7,4 %) располагаются в пределах правой нижней части графика (см. рис. 12, А).

Главная масса проб (совокупность II) наименее изменена вторичными эпигенетическими процессами. Соотношение между РД и содержанием урана (C_U) в этих пробах отвечает формуле: $РД = kC_U t$, где k — коэффициент пропорциональности, t — время радиационного воздействия на минералы-дефектоносители.

Совокупность проб II (см. рис. 12, А) находится в области прямой пропорциональности, что свидетельствует о постоянстве процесса радиационного воздействия в течение всего времени существования рудовмещающих пород. Такое заключение подтверждается и результатами соотношения изотопа $^{206}Pb/U$ (см. рис. 12, Б), где та же совокупность проб примерно укладывается в изохроны 120—60 млн. лет, что отвечает возрасту рудовмещающих пород. Эпигенетически измененные образцы пород попадают за пределы совокупности II в левую верхнюю часть диаграмм (см. рис. 12, Б). В результате выноса урана соотношение его как с РД, так и ^{206}Pb нарушилось. Для этих проб изменилась в пользу радия и величина K_{pp} . Данные породы и визу-

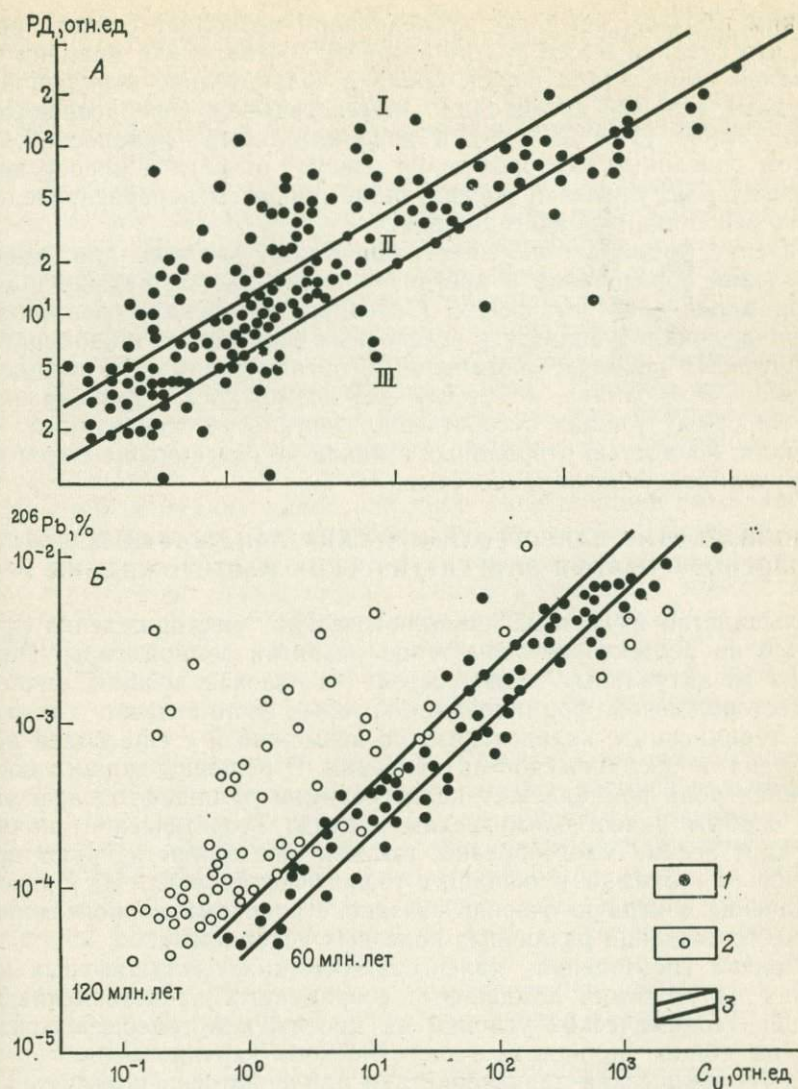


Рис. 12. Зависимость уровня радиоактивных дефектов РД (А) и содержания ^{206}Pb (Б) от содержания урана C_U в пробах.

Породы: 1 — неизменные, 2 — эпигенетически измененные; 3 — изохроны абсолютного возраста (по табличным данным); I—III — совокупности проб

ально несут следы окисления; их первоначальная темно-серая окраска сменилась на зеленовато-серую, буро-желтую, пятнистую. Самая малочисленная совокупность проб — III, вторично обогащена ураном; здесь также нарушено радиоактивное равновесие, но в противоположном направлении, а низкий уровень РД в кварцах не отвечает высокому содержанию урана в пробах.

Таким образом комплекс исследований позволяет сделать вывод о том, что главная масса руд по возрасту соответствует времени формирования вмещающих пород. Лишь в сравнительно небольшой части рудных залежей происходило эпигенетическое перераспределение урана — вынос (14,4 % проб) и дополнительный привнос (7,4 %). В целом описанные месторождения следует отнести к классу диагенетических или, учитывая последующие процессы перераспределения рудного вещества, к полистадийным.

Значение фациально-палеогеографического анализа для выяснения условий образования и прогнозирования рассмотренных в качестве примеров диагенетических (экзодиагенетических) месторождений урана, локализующихся в угленосных формациях, в карбонатных и терригенных породах, обогащенных органическим веществом, несомненно. Это, однако, не исключает возможности формирования в тех же самых толщах и собственно эпигенетических рудных концентраций, полностью оторванных и никак не связанных с более ранними рудообразующими процессами.

5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАЛЕОГЕОХИМИЧЕСКИХ ЛАНДШАФТНЫХ КАРТ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Большинство изученных эпигенетических месторождений урана возникло на неотектоническом этапе развития земной коры. Поэтому одна из актуальных задач состоит в поисках древних аналогов этих месторождений, формирование которых было связано с мезозойскими, герцинскими, каледонскими, а возможно и с еще более древними этапами тектонической активизации. В решении данного вопроса важная роль принадлежит палеогеохимии ландшафтов и, в частности, особым палеогеохимическим картам. Теоретическое значение таких карт весьма многообразно, так как они конкретизируют представление о геохимии прошедших геологических эпох. Их прикладное значение в первую очередь связано с поисками и прогнозированием месторождений различных полезных ископаемых.

Методика составления палеогеохимических ландшафтных карт основана на геохимии ландшафта, современных представлениях об эволюции геохимических условий на протяжении геологической истории, на общих принципах геохимического картирования.

Для геохимической характеристики ландшафтов используется ряд понятий и количественных показателей, среди которых большое значение имеют биомасса (Б), ежегодная продукция живого вещества (П), коэффициенты биологического поглощения (A_x), водной миграции (K_x), местной миграции, геохимические барьеры, типоморфные элементы и др.

Фундаментальное значение для теории составления палеогеохимических ландшафтных карт имеют современные представления о необратимом развитии земной коры, циклоидальности геологических процессов и ограниченности принципа актуализма. За время геологической истории неоднократно повторялись эпохи вулканизма, горообразования, складчатости, аридные и гумидные эпохи, трансгрессии и регрессии, оледенения с присущими им геохимическими особенно-

стями. По А. Б. Ронову, каждый крупный цикл развития земной коры в фанерозое характеризовался на начальных и завершающих стадиях регрессиями морей, горообразованием, широким развитием аридных и семиаридных ландшафтов, сокращением биомассы, количества органического углерода в осадках, а также накоплением карбонатов в морях.

В эти эпохи, по нашим представлениям, усиливались динамика подземных вод, увеличивалась мощность зоны активного водообмена, понижалась кислородная граница, формировались зоны пластового скисления, уменьшалась роль восстановительных процессов и увеличивалась окислительных, возникали благоприятные условия для формирования эпигенетических месторождений урана [6, 13]. В связи с выходом на поверхность сульфидных руд большое значение приобретает сернокислый процесс в ландшафтах. Широкое распространение сухого климата обуславливало большую роль нейтральных и щелочных процессов. Значение живого вещества в гипергенных процессах уменьшалось.

При тектонических поднятиях кора выветривания смывалась и на земной поверхности обнажались коренные породы, богатые Са, Mg и Na, урановые и другие руды. Установившийся во многих районах сухой климат не способствовал выносу подвижных элементов. Поэтому в такие эпохи формировались хорошо выраженные зоны окисления урановых руд, многочисленные аномалии урана. Поверхностные и грунтовые воды, как правило, характеризовались повышенным фоновым содержанием урана, во многих случаях достигавшим $n \times 10^{-5}$ г/л.

Средние стадии циклов, по А. Б. Ронову, напротив, были отмечены крупными трансгрессиями морей, пенеplanation рельефа, смягчением и увлажнением климата, ростом биомассы, накоплением органического углерода в осадках, интенсивным вулканизмом и поступлением CO_2 в атмосферу. По нашим представлениям, эти эпохи характеризовались уменьшением мощности зоны активного водообмена, усилением роли кислых и кислых глеевых процессов, повышением кислородной границы, энергичной миграцией урана в ландшафтах, выщелачиванием его из почв и зон окисления, понижением его содержания в поверхностных и грунтовых водах (\sim до $n \cdot 10^{-7}$ г/л), местами накоплением в болотах.

Следовательно, повторение в истории Земли складчатости, горообразования, влажного и сухого климата придавало геохимическим ландшафтам разных геологических эпох некоторые общие черты. Для зоны осадкообразования это было сформулировано Л. В. Пустоваловым в виде «закона периодичности осадкообразования». Однако все эти процессы развивались на фоне общего необратимого прогрессивного развития земной коры. Именно поэтому нет полной повторяемости геохимических процессов в ходе геологической истории; символом их развития служит не круг, а спираль или циклоида («циклоидальность»).

Палеогеохимические ландшафтные карты представляют собой разновидность геохимических карт. Основоположник региональной геохимии А. Е. Ферсман полагал, что геохимию каждой области опре-

деляют ее геологическое прошлое и климатическое настоящее. Производная климата и геологической истории — рельеф местности — один из важнейших факторов размещения геохимических ландшафтов.

На тип ландшафтов, кроме того, большое влияние оказывают состав пород, тектоника, вулканизм и другие геологические факторы. Поэтому для понимания своеобразия миграции урана в ландшафтах конкретного региона необходимо учитывать все особенности геологического развития последнего, включая историю складчатых поясов, особенности блоковой тектоники, в том числе роль глубинных разломов, металлогению, процессы тектоно-магматической активизации, эволюцию климата, рельефа и т. д. Источники фактического материала, необходимые для составления палеогеохимических ландшафтных карт, условно можно расчленить на прямые и косвенные. К прямым относятся результаты геохимических исследований древней коры выветривания, континентальных отложений, ископаемых почв, остатков флоры и фауны. Важно также геохимическое изучение реликтов флоры и фауны современных ландшафтов с длительной историей. Однако все эти данные часто отсутствуют или же носят фрагментарный характер, в связи с чем большое значение приобретают косвенные источники и в первую очередь различные палеогеографические карты. Зная зависимость между климатом, рельефом, геологическим строением и геохимическими особенностями ландшафтов, можно на основе палеогеографических данных конкретизировать геохимический ландшафт.

Содержание палеогеохимической карты в первую очередь зависит от используемой геохимической классификации ландшафтов. Выделяются ряды, группы, типы, семейства, классы, роды и виды геохимических ландшафтов. В геологическом прошлом существовало два ряда геохимических ландшафтов — абиогенный и биогенный. В мезокайнозое преобладали биогенные ландшафты. По особенностям биологического круговорота они разделяются на группы лесных, степных и луговых, тундровых, пустынных и прочих ландшафтов. Группы геохимических ландшафтов расчленяются на типы (например, в лесной группе таежные, тропические и другие ландшафты). Типы расчленяются на семейства (северная и южная тайга и др.). В пределах семейств главная роль в дифференциации ландшафтов принадлежит геохимическим особенностям водной миграции. Поэтому следующая единица геохимической классификации ландшафтов — класс выделяется по особенностям вод. Так как химизм вод в разных частях ландшафта неодинаков — в почвах один, в коре выветривания другой и т. д., то при выделении классов исходят из геохимических особенностей почвенных вод.

Определяющее влияние на миграцию урана оказывают окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия вод. По этим параметрам выделяются 12 классов вод и соответственно 12 основных классов геохимических ландшафтов. Таким образом, различаются сернокислые, кислые, кислые глеевые и прочие ландшафты; выделяют и различные переходные классы. Один и тот же класс может быть характерен для разных типов ландшафтов (например,

кислая тайга и кислые влажные тропики). Роль ионного состава вод, их минерализации (хлоридные, сульфатные, гидрокарбонатные, пресные, соленые и другие воды) также значительна, но эти показатели учитываются после выделения основных таксонов.

Род геохимических ландшафтов устанавливается по интенсивности стока, соотношению механической и физико-химической миграции элементов. Все отмеченные особенности ландшафтов в пределах классов зависят от рельефа, что и позволило выделить три главных рода геохимических ландшафтов: I — плоские равнины, II — расчлененные равнины и возвышенности, III — горы и сильно расчлененные холмистые местности.

Виды ландшафтов выделяются по геологическим формациям (ландшафты на гранитоидах, сланцах, флише, красноцветах и т. д.). Критерии здесь разработаны еще недостаточно. При выделении видов необходимо учитывать и металлогеническую специализацию пород (например, ландшафты на гранитоидах, различных по геохимическим показателям, могут относиться к разным видам).

Следует учитывать, что палеогеохимические карты составляются для значительных отрезков времени (часто нескольких миллионов лет). Поскольку климат и тектоника менялись, то условия, изображенные на одной части территории для какого-либо отрезка времени, не всегда точно соответствуют ландшафтам, показанным на другой ее части.

Использование палеогеохимических ландшафтных карт для прогнозирования эпигенетических урановых месторождений основано на поисковых критериях и признаках, вытекающих из эпигенетической теории генезиса этих месторождений. Согласно данной теории установлен ряд признаков, благоприятных для образования этого класса месторождений (аридный климат, гранитоиды и другие породы в области питания артезианских вод, депрессионные формы рельефа и т. д.) [6, 13]. Палеогеохимические ландшафтные карты содержат информацию по многим вопросам, что и позволяет использовать их для прогнозирования.

6. ТИПЫ РУДОКОНТРОЛИРУЮЩИХ ЗОНАЛЬНОСТЕЙ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УРАНА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ; ИХ ГЛАВНЕЙШИЕ ПРИЗНАКИ И МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ

Принцип стадийности формирования экзогенных месторождений урана позволяет наметить последовательный ряд зональностей, контролирующих урановое оруденение [5, 8, 9]. Классы зональностей, как и генетические классы месторождений урана, выделяются в соответствии со стадиями литогенеза [40].

Фаціальная зональность, формирующаяся в процессе накопления осадков (стадия седиментогенеза), четко контролирует лишь россыпи урансодержащих акцессорных минералов и отчасти диагенетические концентрации урана в «черных сланцах», фосфоритах и в рыбных костных остатках. Все другие месторождения урана, образующиеся на стадиях диа-, ката- и гипергенеза с рудами, наложенными на осадки или на осадочные породы, контролируются иными ти-

пами зональностей, выступающими как зональности геохимические, т. е. включающими в качестве одной из зон геохимический барьер [5, 6, 12]. Они могут быть типизированы по их соотношениям с фациальной зональностью, морфологическому выражению на площади и в разрезе осадочных образований и геохимической обстановке в продуктивной и смежных с ней зонах.

Зональность геохимических фаций раннего диагенеза образуется под влиянием факторов, определяющих геохимическую обстановку в толще выпавших бассейновых или континентальных осадков. Соотношения наложенного на осадки уранового оруденения с фациальными зонами могут быть различными — от близкой сопряженности в пространстве (тип ураноносных «черных сланцев») до отчетливого несоответствия (диагенетические руды урана в отложениях озерно-болотных и флювиальных фаций).

В большинстве случаев урановое оруденение развито в пределах лишь части одной или нескольких смежных фациальных зон, и в зависимости от этого может быть отнесено к моно- или полифациальному типу. Полифациальные диагенетические руды локализуются в отложениях хотя и разных, но парагенетически близких фаций, характеризовавшихся сходной геохимической обстановкой во время накопления и диагенеза осадков. Афациальные эпигенетические руды приурочены к отложениям генетически разнородных фаций, в том числе к фациям, запрещенным для сингенетической концентрации урана (эоловые и пляжные пески, все первично красноцветные и окисленные отложения, включая делювиально-пролювиальные образования).

В общем случае фациальный контроль диагенетического оруденения выражается в его приуроченности к отложениям благоприятных фаций, но не в прямом соответствии рудных залежей фациальным зонам и не в совпадении градиента изменчивости пород и руд.

На конкретных месторождениях урана диагенетические зональности, контролирующие оруденение, получают различное морфологическое выражение (табл. 3).

Наибольшее значение имеют следующие разновидности.

1. *Монофациальная латеральная зональность*, контролирующая диагенетическое урановое оруденение типа «черных сланцев» и ураноносных фосфоритов. При ее формировании благоприятная для концентрации урана восстановительная геохимическая обстановка существовала на всей площади одной из фациальных зон. Все осадки этой зоны обогащены ураном, хотя и в различной степени. Источником урана служили воды бассейна, а геохимический восстановительный барьер располагался на границе осадка и придонных вод.

2. *Интерфациальная фронтальная и латеральная зональности*, контролирующие оруденение многих экзодиагенетических месторождений урана. Восстановительный геохимический барьер располагался здесь на границе двух фаций или фациальных комплексов отложений.

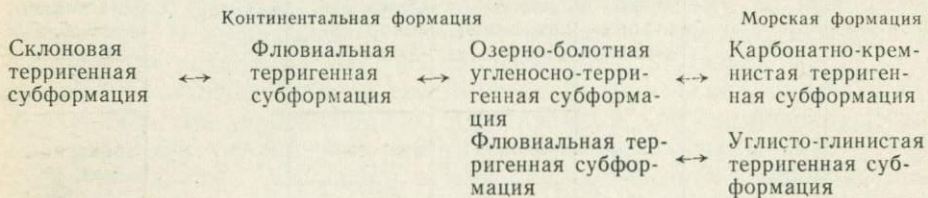
Анализ конкретного материала позволяет наметить схему, отражающую формирование на стадиях осадконакопления и диагенеза

Морфологические типы рудоконтролирующих зональностей на экзогенных месторождениях урана

Месторождения (генетический класс)	Рудоконтролирующая зональность				Геохимический барьер	Форма рудного тела
	Класс зональности по генетическому признаку	Соотношения с фациальной зональностью	Морфология зон			
			в плане	в разрезе		
Седиментационные	Фациальная	Не выражены	Не выражена	Не выражена	Отсутствует	Пластовая, линзовидная
Диагенетические	Диагенетическая геохимическая	Монофациальная	Латеральная (площадная)	Согласная	Сорбционный, восстановительный сероводородный, щелочной	Пластовая, линзовидная
		Интра- и полифациальная	Латеральная, линейная	Согласная, полого-секущая		Пластовая, лентообразная, линзовидная
			Очаговая	Очаговая		Конкреционная, неправильная
Экзодиагенетические	Экзодиагенетическая геохимическая	Интерфациальная	Линейная	Фронтальная	Сорбционный, восстановительный сероводородный и глеевый	Линзовидная, лентообразная
		Интра- и полифациальная	Латеральная, линейная	Согласная, секущая		Пластовая, лентообразная, линзовидная
			Очаговая	Очаговая		Конкреционная, неправильная
Эпигенетические	Эпигенетическая геохимическая: пластового типа приповерхностного типа приразломно-трещинного типа	Афациальная	Линейная	Фронтальная, секущая	Восстановительный сероводородный и глеевый	Ролловая, лентообразная
			Латеральная	Согласная		Пластовая, линзовидная
				Линейная		Несогласная

Месторождения (генетический класс)	Рудоконтролирующая зональность				Геохимический барьер	Форма рудного тела
	Класс зональности по генетическому признаку	Соотношения с фациальной зональностью	Морфология зон			
			в плане	в разрезе		
Гипергенные	Гипергенная (кор выветривания и зон окисления месторождений)	Афациальная	Латеральная Линейная	Несогласная	Отсутствует	Плащеобразная Трещинно-жильная

синхронного (в диапазоне века) латерального формационного ряда с контрастными фациально-геохимическими обстановками.



В зонах контактов и взаимовлияния этих фациальных комплексов развиваются геохимические барьеры и урановое оруденение. Последнее возможно при наличии источника этого металла. Особенно благоприятны для уранового рудообразования сопряжения различных фаций (рис. 13).

Преобразование растительного детрита и торфяной массы на стадии позднего диагенеза приводит к возникновению восстановительной, в том числе сероводородной обстановки, перераспределению раннедиагенетических сорбционных концентраций урана и образованию свободных минеральных форм. Признаками сероводородного барьера служат: присутствие значительного количества сульфидов железа в рудных телах и вмещающих породах; контрастная концентрация урана с быстрым выклиниванием рудных тел; линзовидная форма последних со столбообразными раздувами при согласном со слоистостью залегании; приуроченность оруденения к краевым и нижним зонам бывших торфяников и других отложений, обогащенных органическим веществом; отсутствие строгой подчиненности оруденения микрофациальной дифференциации отложений; связь минеральных или дисперсных форм урана с трещинами синерезиса в углях, с углефицированными и пиритизированными растительными остатками; переход оруденения из угленосных во вмещающие водопроницаемые песчаные фации, лишенные органического вещества (на незначительном удалении от контакта).

Глеевый барьер обычно выражен неотчетливо из-за частичного или полного выноса железа из осадков и позднее осадочных пород на стадии катагенеза. При неполном выносе железа показателем

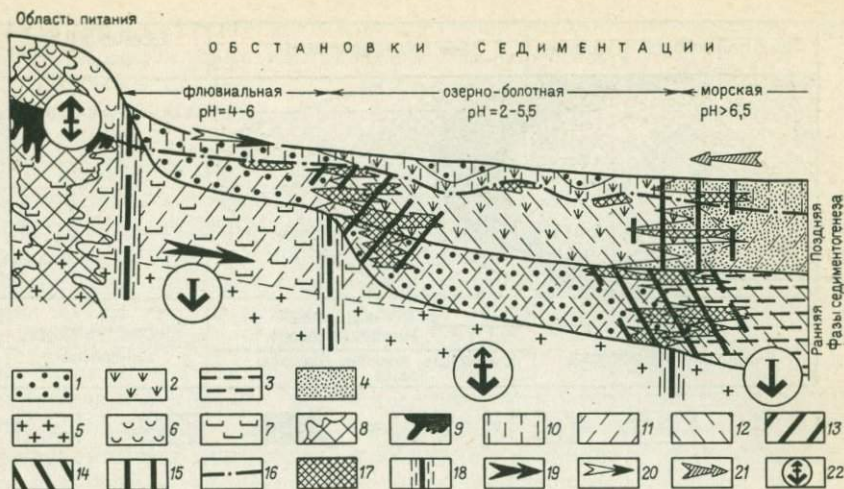


Рис. 13. Схема рудоконтролирующей зональности в континентальной гумидной обстановке седиментации. По О. Е. Шевченко.

Континентальные субформации: 1 — флювиальная терригенная, 2 — озерно-болотная угленосно-терригенная; морские субформации: 3 — углисто-глинистая терригенная, 4 — карбонатно-кремнистая терригенная; 5 — кристаллические породы; кора выветривания; 6 — каолиновая, 7 — гидрослюдисто-монтмориллонитовая; зоны: 8 — минерализации, 9 — вторичного обогащения; геохимические обстановки: 10 — окислительная, 11 — глеевая, 12 — сероводородная; геохимические барьеры: 13 — сероводородный, 14 — сероводородно-щелочной, 15 — щелочной, 16 — глеевый; 17 — рудная зона; 18 — зоны разломов; направление водного потока: 19 — подземного, 20 — поверхностного; направление: 21 — трансгрессии, 22 — блоковых движений (большая стрелка — преимущественное)

глеевого процесса служат новообразованные минералы закисного железа — сидерит, хлорит, железистые гидрослюды [5, 6, 13].

Щелочной барьер получает развитие при периодических ингрессиях моря в заболоченные прибрежные долины. Его пространственное положение трансформируется по зоне выклинивания морских фаций и аутигенным новообразованиям глауконита, фосфорита, остаткам морской фауны. Геохимическими признаками щелочного барьера служат сульфиды, карбонаты, парагенезисы урана с теми химическими элементами, которые могли осадиться в прибрежной зоне морского бассейна.

В позднем диагенезе и на стадии катагенеза фациально-геохимическая зональность нередко нарушается в результате процесса уравновешивания геохимически противоречивых обстановок, присущих осадкам соседних фациальных зон, а также под влиянием продолжающегося притока кислородсодержащих грунтовых вод. Все это приводит к некоторому отрыву геохимического барьера и оруденения от границ фациальных зон.

Соотношения фациальной и геохимических обстановок в бассейновых и континентальных осадках на стадии диагенеза могут быть более сложными. В данном случае геохимический барьер не совпадает ни с границей фациальных зон, ни с границей раздела вода — осадок, а следовательно со слоистостью отложений. Рудные тела занимают лишь часть площади одной или нескольких смежных фациальных зон. Главная причина такого расположения заключается в



Рис. 14. Схема эпигенетической зональности в проницаемых отложениях.

Зона пластового окисления: 1 — подзона полного окисления, 2 — подзона неполного окисления, 3 — подзона частичного окисления; зона восстановления: 4 — подзона разрушающихся руд, 5 — подзона богатых руд, 6 — подзона бедных руд, 7 — ореол рассеяния; стрелкой показано направление фильтрации вод

неравномерности распределения активных форм органического вещества и других концентраторов урана в морских и континентальных осадках.

3. *Эпигенетическая геохимическая зональность.* При формировании эпигенетического уранового оруденения в осадочных породах возникает эпигенетическая геохимическая зональность. Она хорошо выражена в водопроницаемых главным образом песчаных отложениях и менее четко в водоупорных, например в углях. Концентрация урана, молибдена, селена и других элементов в зоне геохимического барьера на пути их миграции обусловлена сменой окислительных условий восстановительными (рис. 14). К факторам, контролирующим восстановление, осаждение и устойчивость различных элементов, относятся Eh и pH . По направлению от окислительных пород к неокисленным вначале фиксируется селеновое оруденение, а затем урановое и молибденовое. Уран накапливается в основном в зоне восстановления, располагающейся в неокисленных породах на границе с зоной окисления, обрамляя выклинивание последней. Железо находится, как правило, в сульфидной форме. Наряду с ураном в этой зоне могут присутствовать повышенные концентрации рения, меди, свинца и других элементов.

В пределах зоны восстановления вниз по потоку пластовых вод выделяется ряд подзон.

1. Подзона разрушающихся руд. Железо здесь на 90 % представлено сульфидной формой. Содержание селена в этой подзоне максимальное, а урана составляет обычно 0,00n %. На некоторых уранугольных месторождениях отмечается повышенное содержание Mo , Re , Ag , Zn , Sr , Ba , Co , Pb , Ge , As . Радиоактивное равновесие смещено в сторону недостатка урана; коэффициент равновесия по отно-

шению $J_0/U \approx 219-303 \%$, что свидетельствует об интенсивном выносе урана и накоплении Ra и J_0 .

2. Подзона богатых руд. В отдельных случаях она следует за подзоной разрушающихся руд, но, как правило, с постепенным или резким переходом примыкает к границе подзоны частичного окисления. В подзоне богатых руд широко развиты черные порошковатые минералы урана — окислы, реже коффинит в ассоциации с пиритом, иногда иордизитом и самородным селеном. Иногда присутствует радиобарит. В уран-угольных месторождениях эта подзона характеризуется наиболее высокими концентрациями не только урана и сульфидов, но и сопутствующих элементов. Радиоактивное равновесие сдвинуто в сторону избытка урана (21—60 %). Коэффициент равновесия по ионию колеблется от 20 до 150 %. Распределение урановой минерализации крайне неравномерное. Основная часть ее в виде регенерированных урановых черней тонко рассеяна в породе и дает на радиографиях вуалевидное не очень интенсивное засвечивание, на фоне которого выделяются локальные скопления настурана или коффинита.

3. Подзона бедных руд. Здесь наблюдаются дискретная форма выделения урановых минералов и резкое сокращение тонкодисперсных разностей. Радиоактивное равновесие смещено в сторону избытка урана (50—70 %), в редких случаях встречаются равновесные руды. В уран-угольных месторождениях отмечается повышенное содержание Mo, Re, в единичных случаях Ag, Zn, Co.

4. Подзона уранового ореола. Данную подзону отличает низкое содержание урана (0,00n %). Значительную долю составляет сорбированная форма урана (25—30 %), однако минеральная форма в виде дискретных выделений преобладает. Иногда отмечается повышенное содержание молибдена. Радиоактивное равновесие смещено в сторону радия.

4. *Гипергенная геохимическая зональность.* На стадии гипергенеза процессы поверхностного выветривания обуславливают формирование главных типов промышленного уранового оруденения: 1) зоны окисления урановых месторождений различного генезиса с перераспределением урана и других рудных элементов и образованием новых форм, устойчивых в приповерхностных условиях; 2) коры выветривания и зоны поверхностного окисления горных пород с содержаниями урана выше кларковых.

Месторождения второго типа приобретают в последнее время все большее практическое значение. Поисквые критерии этих месторождений определяются их приуроченностью к древним поверхностям выветривания, массивам горных пород («черные сланцы», гранитоиды, кислые эффузивы и др.) с содержаниями урана выше кларковых, тектонически ослабленным зонам и границам окисленных и неокисленных пород. Нередко на таких месторождениях гипергенный процесс концентрации урана сочетается с эпигенетическим инфильтрационным процессом (перераспределение и концентрация урана безнапорными грунтовыми водами). При этом возникает рудоконтролирующая зональность. Рассмотрим одно из месторождений данного типа.

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

На участках интенсивного развития процессов гипергенеза, в пределах мощных тектонических зон, сформировалась геохимическая зональность. В зависимости от степени окисленности пород и характера перераспределения микроэлементов здесь выделяются три геохимические зоны (рис. 15).

Зона полного окисления (I) распространена на глубину до 200—300 м. Для нее характерно преимущественное развитие интенсивно покрасневших (гематитизированных) и осветленных пород

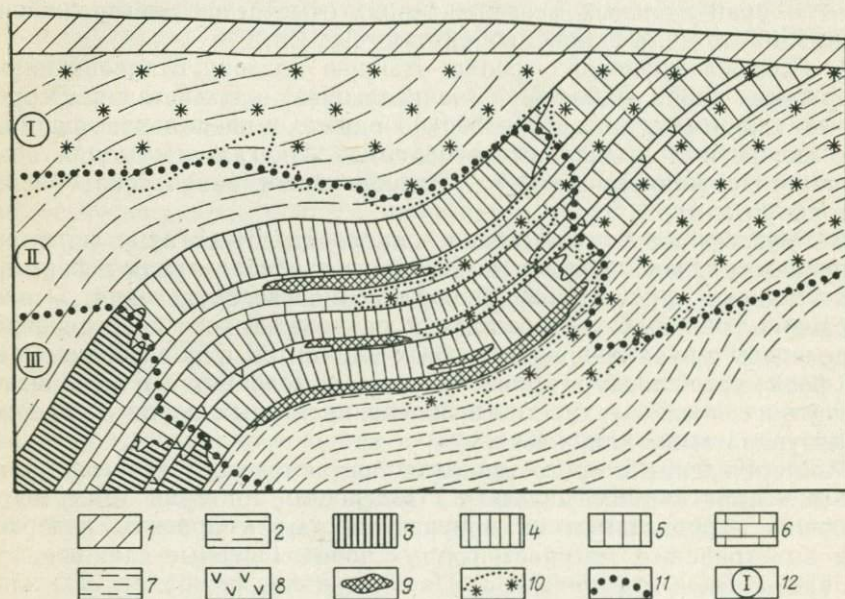


Рис. 15. Схематический геологический разрез с данными о гипергенной геохимической зональности на одном из месторождений, приуроченных к геосинклиальной черносланцевой формации.

1 — платформенные отложения; 2 — известково-глинистые сланцы; углеродистые сланцы: 3 — неизменные, 4 — с гамма-активностью в 1,5—2 раза ниже фона неизменных пород, 5 — в 3—4 раза ниже; 6 — известняки; 7 — слюдисто-глинистые сланцы; 8 — диабазы; 9 — рудные тела; 10 — зона «гематитизации»; 11 — границы геохимических зон; 12 — номера геохимических зон

и весьма значительный вынос урана, меди, кобальта, цинка, никеля, молибдена и других микроэлементов из углеродистых сланцев, особенно из верхней части зоны. В результате выноса урана средняя гамма-активность углеродистых сланцев понижается против фоновой в три-четыре раза. В то же время гематитизированные породы, вмещающие углеродистые сланцы, несколько обогащаются ураном и их гамма-активность заметно повышается. Промышленных концентраций урана в этой зоне не наблюдается.

Зона частичного окисления и цементации (II) характеризуется частой перемежаемостью неокисленных и слабоокисленных пород, слабым выносом из углеродистых сланцев урана и повышением содержания большинства вышеперечисленных элементов. При этом средняя гамма-активность углеродистых сланцев понижается в 1,5—2 раза по сравнению с фоном неизмененных пород. В этой зоне в непосредственной близости от участков выклинивания окисленных (обеленных или гематитизированных) пород либо на некотором расстоянии от них во вмещающих углеродистые сланцы породах, реже в них самих, располагаются урановые рудные тела и многочисленные локальные аномалии. Рудные тела представлены согласными с напластованием залежами. Внутри залежей оруденение контролируется зонами тектонических нарушений и трещиноватости. Руды преимущественно тонковкрапленные и дисперсные. Местами развито прожилково-вкрапленное оруденение. Среди рудных минералов отмечаются настуран, коффинит, черни.

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

Выявление всех описанных типов рудоконтролирующих зональностей должно осуществляться поэтапно — от мелкомасштабных региональных исследований к крупномасштабным локальным и аналитическим работам. Так, если установлены диагенетические зональности и их роль в локализации уранового оруденения, то прежде всего (первый этап) с помощью палеогеоморфологического, палеотектонического и формационного анализов выясняют благоприятные для ураноаккумуляции палеогеографические обстановки, изучают развитие трансгрессий и синхронных гумидных равнин и их эволюцию во времени и пространстве; определяют временной диапазон потенциально продуктивных эпох; производят реконструкцию рельефа этого времени с выделением возвышенностей, впадин, прорисовкой древней гидросети — путей транспортировки вещества и их направления; выясняют распределение областей сноса, континентальной и морской седиментации; определяют благоприятные области питания. Для времени продуктивных эпох составляются региональные палеогеографические и структурно-формационные карты, а также палеотектонические схемы.

На втором этапе, используя методы литолого-фациального и палеогеографического анализов, изучаются фации и их литологическая характеристика; определяются фации — концентраторы аллохтонной и автохтонной органики; намечаются участки, благоприятные по тек-

тоническому режиму — с преимущественно равномерным конседиментационным погружением, без значительных подъемов и внутриформационных размывов, с устойчивым захоронением; выделяются благоприятные структурно-геоморфологические элементы различного порядка — участки впадин, долин, понижений озерно-болотного типа, узких заливов и пр.; намечаются наиболее вероятные участки возникновения разного типа геохимических барьеров; определяются конкретные районы питания для каждого участка бассейна седиментации, который обслуживался конкретной системой одной или нескольких древних рек. Составляются литолого-фациальные и палеогеоморфологические порайонные крупномасштабные карты, разрезы, схемы, литолого-стратиграфические и фациальные колонки и пр.

И наконец, с помощью аналитических методов изучаются вещественный состав рудных концентраций и вмещающих пород, формы соединений урана, его связь с органической компонентой различной плотности и аутигенными новообразованиями. Особое внимание должно уделяться изучению структурно-текстурных особенностей руд и вмещающих пород.

При исследовании эпигенетической зональности устанавливают как закономерные явления — зональные, так и незональные, не укладывающиеся в данную зональность [13, 17]. Интервалы опробования выбираются с учетом различия пород по вещественному составу, структуре, цвету, радиоактивности и другим признакам. Частота отбора проб различна и зависит от пестроты литологического разреза и наличия вторичных образований.

В результате минералого-геохимического картирования строится ряд профилей: литологический, распространения аутигенной минерализации, эпигенетической зональности. Анализ результатов позволяет судить не только о генезисе отдельных минеральных образований, но и об этапности их выделений. В итоге литологического, структурного, гидрогеохимического и эпигенетического профилирования и картирования составляется карта прогноза уранового оруденения для месторождений данного типа, обеспечивающая целенаправленное проведение крупномасштабных поисковых и разведочных работ.

Выявление типов рудоконтролирующих зональностей должно быть составным элементом комплексных исследований, направленных на выяснение генезиса и закономерностей локализации уранового оруденения в осадочных породах.

7. ИЗУЧЕНИЕ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

К эпигенетическим изменениям относятся постседиментационные преобразования осадочных пород, которые происходят в условиях интенсивного водообмена под воздействием экзогенных и эндогенных подземных вод. Эпигенетические процессы сопровождаются существенными изменениями химического состава пород в результате привноса или выноса элементов (ионов и соединений) подземными водами. Вещество при этом может привноситься из других литологических комплексов, фациальных зон и геологических формаций. Рас-

смаатриваемые в настоящем разделе явления относятся к экзогенным по признаку определяющего участия в их развитии экзогенных подземных вод различных типов — приповерхностных, грунтовых, иластовых и вод глубокой циркуляции [6].

Для исследования и прогнозирования экзогенных урановых месторождений наиболее рациональна типизация эпигенетических изменений пород по минералого-геохимическим особенностям, отражающим окислительно-восстановительную обстановку в подземных водах, показателем которой является соотношение минералов трех- и двухвалентного железа. Эпигенетическая природа явлений устанавливается по комплексу признаков.

Связь с постседиментационными тектоническими структурами — складчатými и разрывными — один из наиболее достоверных признаков эпигенетического происхождения минеральных образований и изменений осадочных пород. Однако в областях, где распространение эпигенетических изменений контролируется региональным тектоническим планом или их связь с локальными структурами маскируется последующими тектоническими движениями, этот признак проявляется нечетко.

Приуроченность новообразований к участкам повышенной проницаемости (поровой или трещинной) — весьма надежный критерий их эпигенетичности. При этом необходимо учитывать, что современная проницаемость пород возникла в результате различных процессов, поэтому нужно использовать и косвенные показатели ранее существовавшей проницаемости отложений: размерность, сортировка и взаиморасположение обломочных зерен, пористость, объем пор и трещин, в том числе выполненных вторичными минералами.

Эпигенетические изменения получают преимущественное развитие в водоносных породах, зонах трещиноватости и т. п. В слабопроницаемых породах также могут возникать эпигенетические минералы и концентрации рудных элементов, но они отчетливо тяготеют к контактам с водопроницаемыми пластами; по мере удаления от последних содержание элементов падает (рис. 16).

В зависимости от проницаемости и типа подземных вод, участвующих в формировании эпигенетических рудных скоплений, возникают те или иные формы рудных залежей: пластообразные, трещино-пластовые, трещинные, а также широко известные в геологии урана — ролловые.

Геохимические противоречия между минеральными новообразованиями и фацциальным обликом отложений — еще один признак эпигенетических процессов. Яркими примерами этого служат детально изученные на урановых месторождениях проявления пластового окисления в сероцветных и угленосных отложениях, а также восстановительные преобразования пород красноцветных формаций.

Пластовое окисление, возникающее при воздействии инфильтрационных кислородсодержащих вод на водопроницаемые породы, особенно заметно выражено в сероцветных породах, обогащенных органическим веществом и минералами двухвалентного железа. В водоносных горизонтах развиваются зоны пластовой лимонитизации, в пределах которых пирит, марказит, сидерит, анкерит, глауконит

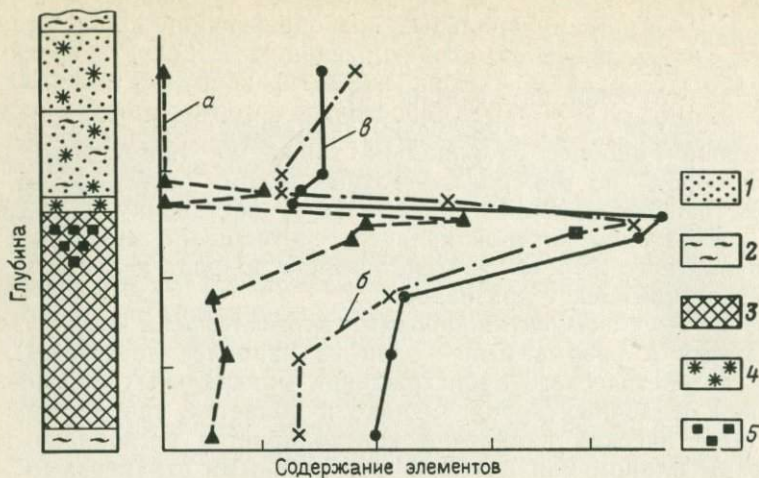


Рис. 16. Распределение содержаний рудных элементов в угольном пласте под окисленными песчаниками.
 1 — песок; 2 — глина; 3 — уголь; 4 — гидроокислы железа; 5 — пирит; содержание: а — Se, б — Mo, в — U

и др. последовательно замещаются гидроокислами железа (гётитом, гидрогётитом). За счет этого окраска сероцветных пород становится желтой, красной, бурой и т. п. Псевдоморфозы — наиболее характерная форма выделения эпигенетических гидроокислов железа, хотя при развитии зон лимонитизации в карбонатных породах с порово-трещинной проницаемостью гидроокислы выделяются и в виде порошковатых налетов на стенках пор и трещин.

Восстановительные преобразования красноцветов обычно устанавливаются по изменению их первично-красной окраски в серую, темно-серую, зеленоватую, белую и др.

Различают два подтипа восстановительных процессов: сульфидный и бессульфидный (глеевый). Сульфидный процесс обусловлен присутствием сероводорода в подземных водах. Основным минералогеохимическим признаком является наличие сульфидов, главным образом образцов пирита и марказита; встречаются также халькопирит, галенит, сфалерит, молибденит, иногда киноварь и др. Сульфиды образуют псевдоморфозы по аутигенным и терригенным компонентам пород, вкрапленники в глинистом цементе, выполняют поры, трещины и т. п.

Глеевый процесс развивается при участии бескислородных и бессероводородных подземных вод, для газового состава которых характерны углеводороды. Довольно часто отмечается повышенное содержание в них углекислого газа; имеются указания на присутствие водорода. К этой группе вод, в частности, относятся высокоминерализованные хлоридно-кальциевые воды и рассолы глубоких горизонтов. Повышенной миграционной способностью в них обладают железо (закисное) и другие халькофильные элементы, а также марганец. Красноцветные отложения, подвергшиеся восстановительным

глеевым преобразованиям в зависимости от степени выноса железа из пород и состава минеральных новообразований приобретают синевую, сизую, зеленовато-серую, зеленую и белую окраску. Сохранившееся в породах закисное железо фиксируется в форме сидерита, хлорита, железистых гидрослюдов, которые могут рассматриваться как типоморфные минералы восстановительной глеевой обстановки. В слабоизмененных породах возможно сосуществование этих минералов с реликтами первичных гидроокислов и окислов железа.

Несовпадение градиента изменчивости аутигенных минеральных ассоциаций с изменчивостью первичных фациальных признаков отложений также рассматривается, как критерий их эпигенетичности [45]. В тех случаях, когда при картировании обнаружено несовпадение областей (зон) пространственного развития аутигенных минеральных образований или рудных концентраций и фациальных комплексов отложений, вплоть до их секущего положения, эпигенетический наложенный характер минерализации устанавливается с большой долей достоверности. Однако на развитие эпигенетических процессов могут влиять первичные фациально-геохимические особенности пород и тогда отмечается косвенный фациальный контроль эпигенетических изменений.

Закономерное положение минеральных образований и рудных концентраций в эпигенетической минералого-геохимической зональности — убедительное доказательство их эпигенетического происхождения.

Эпигенетическая минералого-геохимическая зональность возникает в водопроницаемых породах вследствие направленного движения подземных вод и отражает изменение гидрогеохимической обстановки при их взаимодействии с реакционно-способными компонентами пород, а также при смешении с другими водными растворами и газами. Зональность называется рудоконтролирующей, если концентрации рудных элементов (урана) занимают закономерное положение среди аутигенных минеральных ассоциаций.

Приведенные на рис. 17 схемы характеризуют строение пластовой окислительной рудоконтролирующей зональности для двух наиболее типичных обстановок рудообразования [6].

Распределение урановых концентраций при этом рассматривается на фоне зональности основных минеральных форм железа. При развитии пластового окисления изменяются минеральные формы железа, содержания карбонатов, глинистые минералы, иногда появляются сульфаты (барит); существенное изменение претерпевает органическое вещество угольного и битумного ряда [6]. Конкретное минералого-геохимическое выражение зональности зависит от целого ряда литолого-геохимических факторов, однако существуют и общие для всех случаев закономерности ее строения.

По типу эпигенетических изменений выделяют две основные зоны: окислительных преобразований (лимонитизации) и восстановительных преобразований (сульфидных или глеевых). Первая из них соответствует области развития процессов аэробного окисления; обстановка в этой зоне окислительная для железа и урана, что приво-

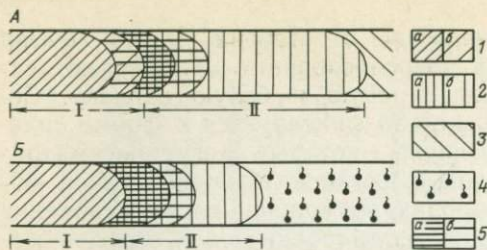


Рис. 17. Схемы пластовой окислительной рудоконтролирующей зональности:

А — в породах с углистым органическим веществом, Б — в породах с битумным органическим веществом; I — зона окислительных преобразований; II — зона восстановительных преобразований; 1 — лимонитизация: а — полная, б — неполная; 2 — сульфидная минерализация: а — интенсивная, б — слабая; 3 — эпигенетически неизменные породы с углистым органическим веществом; 4 — битуминизированные породы; 5 — урановое оруденение: а — богатое, б — рядовое

На эпигенетических месторождениях урана, помимо изменений пород, сопутствующих рудообразованию (рудоконтролирующей зональности), могут быть проявлены как более ранние, так и более поздние изменения, т. е. процессы преобразования пород могут быть многостадийными, что отражает изменение во времени геолого-структурных, гидродинамических и гидрогеохимических условий.

Стадии эпигенетических процессов и соответственно эпигенетического минералообразования и изменения пород на экзогенных урановых месторождениях чаще всего выделяются по признакам развития (расширения) окислительных или восстановительных обстановок. При этом окислительные стадии соответствуют периодам усиления инфильтрационного режима, восстановительные — периодам его ослабления. По отношению к рудообразованию стадии эпигенетических процессов могут быть до-, син- и пострудными.

На месторождениях, сформированных пластовыми водами, многостадийные эпигенетические процессы и соответственно преобразования рудовмещающих пород чаще проявлены там, где геохимическая обстановка, необходимая для рудообразования, создается эпигенетическими восстановителями (органическое вещество битумного ряда, газы); разнонаправленные процессы при этом могут неоднократно сменять друг друга во времени. Так, битумы могут проникать не только в эпигенетически неизменные породы, но и в пласты пород, ранее претерпевших окисление. При последующем усилении инфильтрации вод возможно разрушение скоплений углеводородов, их интенсивное аэробное и анаэробное окисление, сопровождающееся развитием сульфидной минерализации и уранового рудообразования в зоне восстановительного сероводородного барьера.

Пострудные процессы и связанные с ними изменения пород могут иметь различную направленность. При усилении инфильтрации кислородных вод возможно разрушение ранее созданного оруденения. В случае наступления восстановительной обстановки оруденение может консервироваться и сохраняться. На месторождениях, обра-

дит к интенсивной миграции последнего.

Зона восстановительных преобразований в породах с углистым и битумным органическим веществом соответствует развитию процессов анаэробного окисления органического вещества. Здесь генерируются такие восстановители, как H_2S и H_2 , происходит восстановление и накопление урана в форме урановой черни, смолки, коффинита, иногда нингюита, а также интенсивное образование эпигенетических сульфидов (пирит, марказит, реже халькопирит и др.).

зованных пластовыми водами в породах с углистым органическим веществом, широко развиты пострудные процессы, вызывающие восстановительные преобразования пород в зонах пластовой лимонитизации и, таким образом, «маскирующие» эти зоны.

Другой тип многостадийных преобразований пород характерен для месторождений, сформированных восходящими жильными водами в породах осадочного чехла. Последовательная смена во времени минеральных парагенезисов, изученная на одном из месторождений с ураноносными твердыми битумами, отражает изменение гидрогеохимической обстановки от слабокислой глеевой на ранней стадии до слабощелочной сульфидной в последующих стадиях эпигенетического минералообразования [6]. Установлено, что интенсивность сульфидной и урановой минерализации возрастает в соответствии со степенью преобразования битумов. Восстановительные изменения рудовмещающих красноцветных пород по стадийности, составу минеральных ассоциаций и структурному контролю сходны с низкотемпературными гидротермальными метасоматическими изменениями.

Из приведенных данных видно, что изучение разновременных эпигенетических изменений рудовмещающих пород, дает полную непосредственную информацию, на основе которой может быть расшифрован генезис месторождения и охарактеризованы условия его сохранности. Комплекс сопутствующих оруденению эпигенетических изменений обычно используется как поисковый признак месторождения определенного типа.

Изучение их проводится последовательно в двух основных направлениях: первое включает исследование вещественного состава измененных и неизмененных пород, второе — выявление пространственно-временных соотношений аутигенных минеральных образований между собой и с основными сингенетическими компонентами пород. При этом под эпигенетически неизмененными понимаются породы, не затронутые наложенными (локальными) преобразованиями; в то же время они могут быть изменены при региональных катагенетических процессах.

Вещественный состав пород изучается с применением комплекса методик, изложенных в соответствующих разделах данной книги. Должны быть равномерно охарактеризованы как крепкие, хорошо шлифующиеся литологические разновидности пород (карбонатные, алевролитоглинистые и т. п.), так и рыхлые слабосцементированные пески, содержащие на ряде месторождений основную рудную минерализацию.

Второе направление ставит перед собой решение двух задач: выяснение последовательности (стадийности) эпигенетического минералообразования и выделение парагенетических комплексов минералов, сопутствующих рудообразованию, т. е. рудоконтролирующей минералогеохимической зональности. Выделение стадий эпигенетического минералообразования (и изменения пород) должно быть основано на всестороннем и разномасштабном изучении пространственно-временных соотношений отдельных аутигенных минералов и минеральных парагенезисов между собой и с сингенетическими компонентами пород — начиная от наблюдений в шлифах до построения спе-

циальных разрезов и карт, которые отражают закономерности развития тех или иных минеральных образований в осадочной толще. Необходимо учитывать, что в очень разнородной среде, какой являются осадочные отложения, где и в разрезе и на площади резко меняются пористость, проницаемость и минералого-геохимические особенности пород, растворы фильтруются на любой стадии по одним и тем же водоносным горизонтам, благодаря чему разновременные минеральные образования оказываются телескопированными.

Подход к изучению многостадийных эпигенетических изменений осадочных отложений можно показать на следующем примере (рис. 18).

При документации керна скважин отмечены контрастные изменения окраски пород и разнообразные аутигенные минеральные образования; все полученные данные вынесены на колонки скважин (см. рис. 18, А). Зафиксировано широкое развитие сульфидов железа различных модификаций: от очень мелких кристаллов до крупных сферических стяжений, закономерно тяготеющих к приконтактным частям пластов сероцветных слабопроницаемых пород с пластами хо-

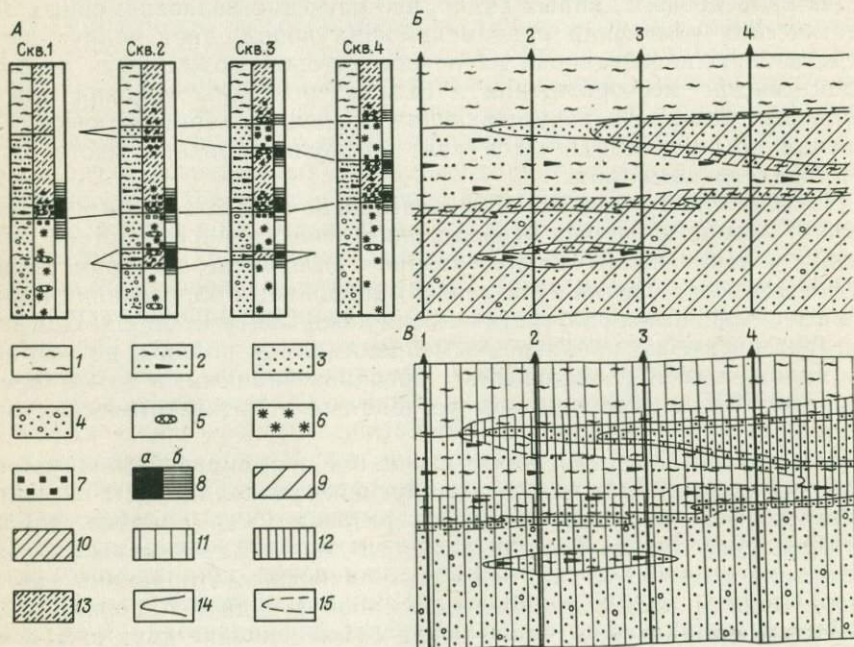


Рис. 18. Многостадийные эпигенетические изменения первично-сероцветных аллювиальных отложений.

А — колонки скважин, Б-Б — литолого-геохимические разрезы (Б — зональность изменений окислительной стадии, В-В — то же, восстановительной стадии); 1 — глины; 2 — песчаник глинистый с углефицированными растительными остатками; песок; 3 — среднерзернистый, 4 — разнорзернистый с гравием; 5 — лимонитизированные прослои и катуны глин («гидроокислы замещения»); 6 — скопления гидроокислов железа в проницаемых участках («гидроокислы осаждения»); 7 — пирит; 8 — урановая минерализация: а — балансовая, б — забалансовая; подзоны; 9 — полного окисления, 10 — неполного окисления, 11 — преимущественного развития гидроокислов железа («гидроокислов осаждения»); 12 — преимущественного развития пирита; породы; 13 — серые, темно-серые; границы: 14 — литологических различий, 15 — зон эпигенетических изменений

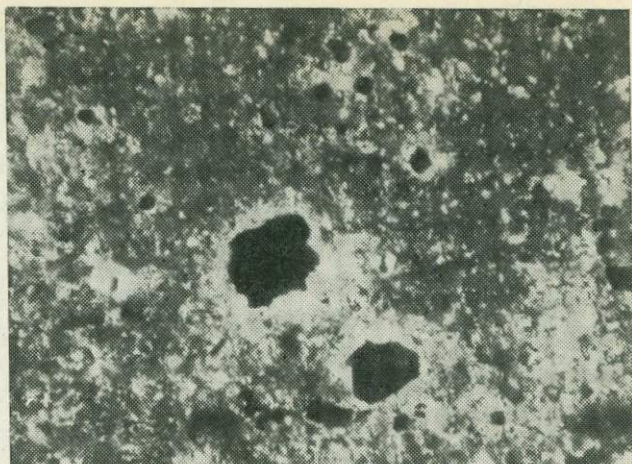


Рис. 19. Коррозионные взаимоотношения минеральных новообразований разных стадий — образование пирита по ранее лимонитизированной глинистой массе. Микрофотография прозрачного шлифа без анализатора, обр. 17 ($\times 250$).

рошо проницаемых песчаников, независимо от их окраски. Основная масса сульфидов не несет следов окисления, хотя пространственно часто ассоциирует с гидроокислами железа. По взаимоотношениям с вмещающей породой среди последних обособляются две основные разновидности: 1) гидроокислы железа, замещающие отдельные компоненты сероцветных пород (ранние выделения пирита, сидерит) и окрашивающие плотные разности пород в желто-красные тона («гидроокислы замещения»); 2) гидроокислы железа, образующие рыхлые скопления в порах, трещинах и других проницаемых участках пород («гидроокислы осаждения»).

Макро- и микроскопические наблюдения позволили установить, что гидроокислы замещения относятся к более ранним образованиям, чем сульфидная минерализация (рис. 19), в то время как гидроокислы осаждения — одновременны с ней. Итак, установлена последовательность эпигенетических преобразований пород и выделены две основные их стадии: более ранняя — окислительная и более поздняя — восстановительная. При этом в водонепроницаемых отложениях следы ранних окислительных изменений уничтожены практически полностью; они сохраняются лишь в линзах, катунах и приконтактных частях слоев, сложенных слабопроницаемыми литологическими разностями (глинами, алевролитами). По подобным реликтам в плане и разрезе откартирована прежняя зона пластового окисления (лимонитизации) с подзонами полного и неполного окисления (см. рис. 18, Б). Зональность изменений восстановительной стадии видна на литолого-геохимическом разрезе (приведенном на рис. 18, В). Подзона преимущественного развития сульфидов тяготеет к отложениям, обогащенным углефицированными растительными остатками; подзона, где главным образом отмечаются «гидроокислы осаждения», охватывает в основном водонепроницаемые слои песчаников, окислен-

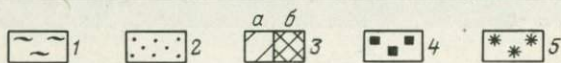
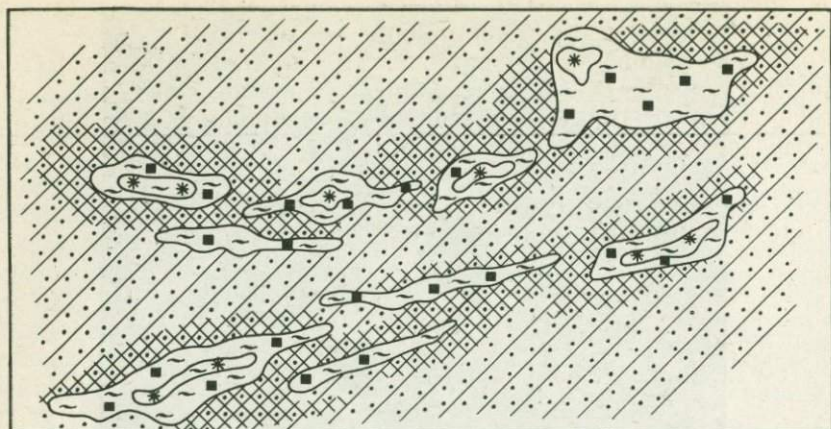


Рис. 20. Проявление разностадийных эпигенетических изменений в песчано-глинистых отложениях (зарисовка стенки горной выработки).

1 — глина; 2 — песок разнозернистый; 3 — урановое оруденение: а — рядовое, б — богатое; 4 — пиритизированные зеленовато-серые породы; 5 — лимонитизированные охристо-желтые породы

ных на предыдущей стадии и практически лишенных органического вещества.

При определении последовательности эпигенетических процессов в осадочных отложениях большие методические трудности связаны с тонкодисперсностью минеральных выделений, усугубляющиеся тем, что в нелифитизированных породах с поровой проницаемостью ясные секущие взаимоотношения между разновременными минеральными выделениями встречаются редко.

Одним из важнейших приемов в этих случаях является сравнение аутигенной минерализации в водоносных и контактирующих с ними относительно водоупорных разностях пород, поскольку в последних часто отмечаются следы преобразований предшествующих процессов, протекающих в иных геохимических условиях. На рис. 20 видно, что среди серого и темно-серого рыхлого песка, содержащего урановую минерализацию в ассоциации с марказитом и пиритом, располагаются линзовидные глинистые включения зональной окраски: центральные части окрашены в ярко-желтый цвет за счет лимонита, периферические — в зеленовато-серый цвет и содержат обильную вкрапленность марказита и пирита. В данном случае очевиден более поздний характер восстановительных процессов по отношению к окислительным.

Микроскопические исследования измененных осадочных пород в ряде случаев позволяют установить взаимоотношения отдельных минералов и их ассоциаций, свидетельствующие об их принадлежности к различным стадиям эпигенетических процессов. К таким взаимоотношениям относятся: коррозия и замещение одних минеральных

видов другими (см. рис. 19), а также последовательность выполнения поровых пространств, импрегнация и т. п.

После выяснения последовательности эпигенетических изменений проводится картирование минеральных парагенезисов, относящихся к одной стадии с целью выявления рудоконтролирующей минерало-геохимической зональности.

8. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ УРАНОВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

При изучении процессов рудообразования гидрогеохимические методы позволяют получить информацию о рудообразующей роли водных растворов. С помощью этих методов выясняют такие принципиально важные стороны процессов формирования месторождений, как состав и свойства рудообразующих растворов, условия мобилизации, формы и интенсивность миграции рудных элементов, физико-химический механизм минералообразования [19, 32]. Одновременно устанавливаются гидрогеохимические причины сохранения оруденения в недрах либо его растворения и уничтожения.

Методы палеогидрогеологических исследований различны и зависят от масштаба или степени детальности работ. Мелкомасштабные палеогидрогеологические исследования представляют собой по существу гидрогеологическую интерпретацию историко-геологических данных — палеогеологии, палеогеографии и т. п. Базируются они на основных закономерностях формирования и зональности современных подземных вод, их влиянии на рудообразование.

Основную информацию о рудообразующей роли водных растворов при детальных палеогидрогеологических работах получают при исследовании растворенных в них минеральных продуктов. В осадочных породах на особенности гидрогеохимии рудообразования указывают их постседиментационные преобразования, в частности последовательность (стадийность) и изменчивость в пространстве (зональность) аутигенных минеральных парагенезисов.

Гидрогеохимия рудообразования устанавливается в результате физико-химического анализа минеральных парагенезисов. Изучение гравитационных подземных вод дает возможность получить сведения о современных гидрогеохимических процессах. Однако в ряду гравитационные воды — поровые растворы относительных водоупоров — газово-жидкие включения в минералах возрастает инерционность состава растворов при изменении гидрогеологической ситуации. Исследование состава этих трех разновидностей ряда в рудоносном горизонте позволяет объективно наметить направленность изменения состава рудообразующих растворов во времени. Наибольшую ценность представляют результаты анализов состава первичных и вторичных газово-жидких включений в минералах.

Другой путь выявления основных черт гидрогеохимии рудообразования — одновременный анализ материала по ряду месторождений одного генетического типа, но находящихся в разных периодах их геохимической жизни: образующихся, сформированных и сохранившихся и разрушающихся.

В процессе формирования оруденения при участии всех видов подземных вод (грунтовых и напорных, поровых и трещинных, холодных и горячих) содержание рудных элементов в растворе, поступающем к месту минералообразования, больше, чем в «отработанном» растворе, вытекающем за пределы месторождения. В сформированном сохранившемся месторождении содержания рудных элементов в растворе одинаково низкие как в пределах рудных тел; так и за их контурами. Такие условия для консервации оруденения возникают в результате специфики пострудного этапа, в течение которого гидрогеохимическая среда остается не агрессивной по отношению к рудным минералам. Для разрушающихся месторождений характерны водные потоки рассеяния рудной минерализации, возникающие при ее растворении подземными водами. Разрушение месторождения подземными водами начинается обычно еще до его выведения на дневную поверхность. На этом основана глубинность (дистанционность) гидрогеохимического метода поисков в его ареальном варианте.

На многих месторождениях, формирование которых связано с альпийской тектонической активизацией, особенно на позднеальпийских неоген-антропогенных, рудообразование продолжается и в настоящее время, что позволяет более достоверно и полно осветить процессы формирования рудных залежей на основе изучения твердой, жидкой и газообразной фаз водоносного горизонта.

На месторождениях с пострудными эпигенетическими изменениями рудовмещающих пород гидрогеохимическая зональность рудоносных горизонтов определяет особенности последней стадии аутигенного минералообразования. Сопоставление результатов изучения месторождений, находящихся на разных этапах геохимической жизни, позволяет проанализировать условия протекания довольно широкого круга процессов, способствующих их формированию.

Эффективным методическим приемом, приводящим к объективной интерпретации фактических данных, является сопоставление минералого-геохимической и гидрогеохимической зональностей в водоносном горизонте. Такое сопоставление обязательно при выявлении генезиса месторождений. Взаимосвязь этих зональностей основана на эмпирической закономерности, выражающейся в соответствии гидрогеохимической зональности с зональностью последней стадии постседиментационных изменений водоносных пород [6, 19].

Количественное описание условий эпигенетического минерало- и рудообразования наиболее эффективно выполняется при использовании термодинамических методов анализа. Правомочность термодинамического анализа применительно к гидротермальным условиям обосновал Д. С. Коржинский, введя принцип локального или мозаичного равновесия, согласно которому постулируется, что в каждой микроскопически малой части системы существуют все термодинамические функции состояния, хотя система в целом и не находится в равновесии.

В гипергенных условиях кинетические факторы сильно ограничивают применение термодинамических методов. Целесообразнее оперировать аппаратом термодинамики необратимых процессов или ис-

пользовать упрощения исходя из известного принципа парциального или частного равновесия. В основе этого принципа лежит устанавливаемое экспериментально последовательное выпадение из раствора вторичных твердых фаз и связанное с ним последовательное равновесие водного раствора с осаждающимися минералами в условиях в целом неравновесной системы. Количественное описание возможно лишь при равновесии раствора с новообразованными минералами.

Необходимость получения информации о максимально приближенных к природным состояниям физико-химических равновесий подземных вод с породами и рудами определяет более жесткие требования к опробованию подземных вод, чем при использовании гидрогеохимических методов в комплексе поисковых работ или оценке качества воды для технических целей и питьевого водоснабжения. Искажаящее влияние на исходный состав раствора оказывают дегазация воды, окисление проб воздухом, материал обсадных труб скважин, крепления горных выработок и т. п. Для отбора проб необходимо пользоваться герметичными пробоотборниками и хранить пробы в герметичной упаковке. Концентрация нестойких компонентов, входящих в состав воды, должна определяться непосредственно у водисточников либо из законсервированных и стерилизованных проб.

Поскольку природные водные растворы отличаются от искусственных сложным не полностью устанавливаемым химическим составом, необходимо использовать количественную характеристику гидрогеохимической среды, опосредованной через измеряемые значения E_h и pH раствора и величины общей минерализации при данных температуре и давлении. Измеренные параметры химических равновесий контролируют только обратимые химические реакции, или их обратимые части, поэтому получение уравнений, описывающих химические равновесия в водоносных горизонтах, и определение степени их отличия от термодинамических равновесий, т. е. от термодинамической предпосылки протекания процесса — одна из задач гидрогеохимических исследований процессов рудообразования.

Сопоставление количественной характеристики гидрогеохимической среды с результатами теоретического физико-химического анализа интересующих химических равновесий, в координатах E_h — pH , дает возможность определять те из них, которые соответствуют реально протекающему процессу, контролируемому измеряемыми параметрами. Полученные таким способом уравнения различны в зависимости от качественных особенностей гидрогеохимической среды, режима процесса и своеобразия классов химических соединений. Так, окислительно-восстановительная граница для железа в пластовых водоносных горизонтах описывается уравнением $E_h = (0,52 - 0,58) - 0,06 pH$ и отражает равновесие дисульфидов и гидроокиси железа в условиях полного расходования растворенного свободного кислорода. При окислении сульфидных скоплений в зоне аэрации окислительно-восстановительная граница, для железа описывается уравнением $E_h = 1,39 - 0,18 pH$, что отвечает равновесиям остаточных концентраций растворенного закисного железа с осадком гидроокисла. В процессе раскristаллизации гидроокислов Fe значения E_h равновесия могут понизиться почти на 0,2 В.

Для сравнения отметим, что битуминозные вещества в осадочных породах обуславливают окислительно-восстановительную обстановку, которой отвечает уравнение $Eh = (1,02 \div 1,16) - 0,18$ рН, а угли — $Eh = (0,54 \div 0,84) - 0,12$ рН. Кратные 60 мВ изменения Eh при повышении или понижении рН на единицу указывают на зависимость уравнений от соотношений протонов и электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Качественное же различие вещественного состава групп химических соединений выражается в различных значениях стандартных потенциалов и окислительно-восстановительных способностях. Одновременно приведенные уравнения отчетливо иллюстрируют относительность окислительно-восстановительных границ, проводимых обычно по прекращению процесса окисления железа или органических веществ.

Осаждение урана из природных растворов при восстановлении этого элемента в гипергенных условиях происходит в интервале $Eh_{max} = 0,4 - 0,06$ рН, $Eh_{min} = 0,045 - 0,03$ рН. Понижения Eh в водоносных горизонтах создаются твердыми битуминозными веществами, многими разностями углей, а также сероводородом и водородом как генерируемыми на месте при биогенетическом окислении органических веществ, так и поступающими в рудоносный горизонт из глубоких недр по каналам гидравлической связи водоносных горизонтов.

Определяющее влияние окислительно-восстановительных условий на поведение урана в подземных водах объясняет его отсутствие в водах глубинной циркуляции, где господствуют восстановительные для урана условия. В глубинных, в том числе термальных водах уран отсутствует. Этим он отличается от целого ряда рудных элементов, высокие концентрации которых установлены в термальных растворах. Одна из основных закономерностей региональной гидрогеологии — уменьшение динамичности вод с увеличением глубины. Поэтому подземные воды в качестве источника урана и транспортирующего агента прежде всего выступают в приповерхностной зоне земной коры. Не удивительно поэтому широкое распространение экзогенных эпигенетических месторождений урана в осадочном чехле. Менее известны они в кристаллическом фундаменте, хотя потенциальные возможности их выявления там имеются, по крайней мере, с гидрогеохимических позиций. Вероятно, при формировании низкотемпературных гидротермальных месторождений инфильтрационные ураноносные растворы принимали непосредственное участие. Это следует учитывать при интерпретации геолого-геохимических данных по месторождениям.

9. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

При исследовании состава руд, определении содержания урана, строения рудных тел, физических и физико-механических свойств руд и вмещающих пород на стадии детальных работ на месторождениях урана используется комплекс геофизических методов и петрофизических исследований, позволяющих быстрее и надежнее, по сравнению

с традиционными методами, получать необходимую информацию. Рассмотрим главнейшие из них.

Гамма-каротаж (ГК) скважин — один из основных геофизических методов поисковых и разведочных работ. Его применение особенно эффективно на экзогенных и полигенных эпигенетических месторождениях, часто локализующихся в механически неустойчивых песчаниках, отбор керна из которых связан с большими трудностями. Используются сцинтилляционные приборы «Зонд», УКП-77 и ПРМК-102. Техника и методика работ на скважинах, подготовка и градуировка аппаратуры, основные приемы интерпретации и контроль за работоспособностью аппаратуры изложены в соответствующих инструкциях Мингео СССР.

При проведении гамма-каротажа на экзогенных месторождениях, приуроченных к слаболитифицированным осадочным породам, необходимо учитывать особенности радиологической характеристики руд, главная из которых — нарушенное радиоактивное равновесие между ураном и радием, радием и радоном. Коэффициент радиоактивного равновесия (K_{pp}) изменяется как по площади, так и в разрезе. Для рудных тел средние значения K_{pp} колеблются в довольно узких пределах: от 0,6 до 0,9. По периферии рудных тел распространен обычно радиевый ореол. Пространственная зональность величины K_{pp} учитывается при определении границ рудного интервала по заданным бортовым содержаниям и средней концентрации урана по рудному телу. Эту поправку устанавливают на основе опробования и анализа керновых проб по скважинам с выходом по рудному интервалу не менее 75 %. Исключаются из анализа керн плохой сохранности и керн, интенсивно пропитанный буровым раствором.

Значения K_{pp} по всем рудным интервалам объединяют в выборки в зависимости от их принадлежности к геохимическим зонам, литологическим разностям пород, морфологическим элементам залежей и технологическим сортам руд. Выборка включает не менее 30 пар измерений. По полученным данным строят графики зависимости концентрации радия, соответствующей бортовой концентрации урана, от средней концентрации радия в рудном интервале.

При бурении хорошо проницаемых пород на участках проникновения бурового раствора происходит отжатие радона, что дает искажение измеренных величин радиоактивности по рудным интервалам в сторону их снижения. Пренебрежение этим фактором приводит к занижению запасов в рудных залежах на 10—30 % и отнесению залежей к балансовыми рудами к забалансовым. В связи с этим в данные гамма-каротажа необходимо введение поправок за нарушение радиоактивного равновесия между радоном и радием, которые устанавливаются путем измерений радиоактивности в рудных скважинах до ее стабилизации. Поправка представляет собой отношение величины радиоактивности на завершающей стадии измерений к радиоактивности, измеренной в момент вскрытия скважиной рудного тела.

Концентрации тория и калия на экзогенных месторождениях чаще всего соответствуют кларковым, однако известны полигенные место-

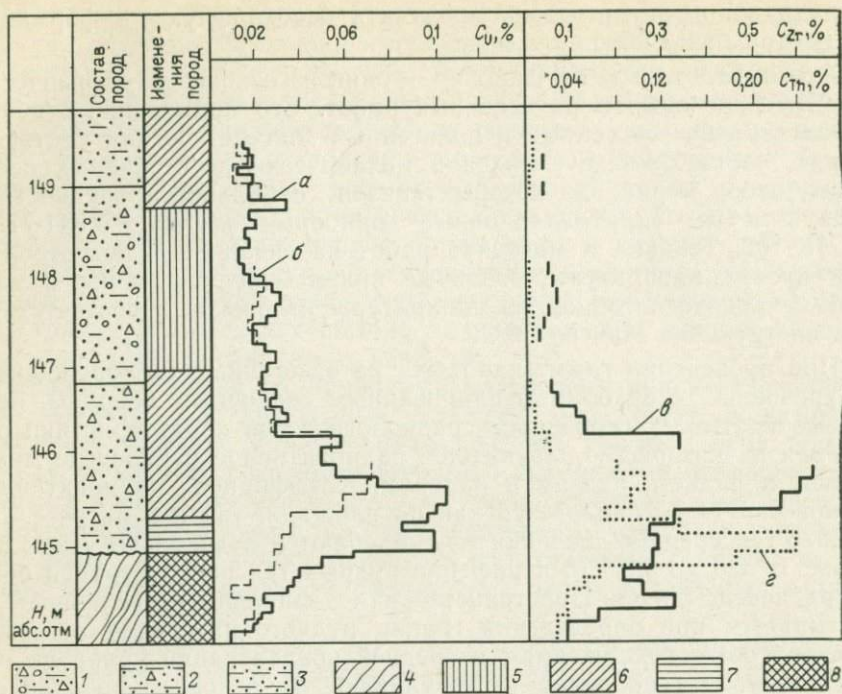


Рис. 21. Рудный интервал по скважине на полигенном месторождении.

Алевритистые брекчи: 1 — с примесью средне- и мелкозернистого песчаного материала, 2 — с примесью мелкозернистого материала; 3 — алевритистые песчаники; 4 — филлитовые сланцы фундамента; эпигенетически измененные (осветленные) породы: 5 — интенсивно, 6 — средне, 7 — слабо; 8 — неизменные породы; графики: а — ГК, б — з — данные лабораторных определений: б — U, в — Zr, з — Th

рождения, где в рудных телах установлены высокие концентрации тория (рис. 21).

Поправки за влияние тория и калия в залежах определяют на основе результатов лабораторных анализов проб, отобранных для изучения K_{pp} . Если суммарная доля излучения от тория и калия не превышает 10% от интенсивности гамма-излучения соответствующей бортовой концентрации урана, то поправки на наличие в рудах тория и калия не вводят. В последние годы для определения поправок на влияние тория широко используются каротажные гамма-спектрометры.

Результаты данных гамма-каротажа интерпретируются, как правило, с помощью ЭВМ. Соответствующая методика интерпретации гамма-каротажа детально изложена в ряде инструкций Мингео СССР.

Некоторые эпигенетические инфильтрационные месторождения характеризуются настолько сложными радиологическими свойствами руд, что для их учета необходимо опробование керна практически каждой рудной скважины. В этих случаях с помощью гамма-каротажа целесообразно выделять аномальные интервалы, а для определения подсчетных параметров применять прямые методы определения урана, в частности, базирующиеся на нейтронах деления.

• Электрокаротаж скважин методами кажущегося сопротивления (КС) и собственных потенциалов (ПС) проводится для уточнения геологического разреза, определения границ литологических разностей пород и их физико-механических свойств.

В настоящее время электрокаротаж широко используется для определения проницаемости рудоносных горизонтов при отработке месторождений методом подземного выщелачивания. В данном случае методом КС, ПС и ГК выделяются литологические разности пород по скважине; руды и вмещающие породы в продуктивном горизонте разделяются на проницаемые (коэффициент фильтрации более 0,1 м/сут) и практически непроницаемые (коэффициент фильтрации менее 0,1 м/сут).

Опыт изучения месторождений показывает, что выделение проницаемых и непроницаемых пород рудоносного горизонта методами каротажа позволяет разделять руды на технологически балансовые и забалансовые. В основу такого деления положено наличие тесной корреляционной связи между значениями коэффициента фильтрации и концентраций глинисто-алевритистой фракции ($C_{га}$) в породах и рудах. Для коэффициента фильтрации 0,1 м/сут величина граничного значения $C_{га}$ лежит в пределах 20—40 %; на каждом месторождении она уточняется по результатам гидрогеологических наблюдений и гранулометрии керна. Существует также тесная корреляционная связь между величинами сопротивления пласта (ρ_n), естественной поляризации и содержанием глинисто-алевритистой фракции в породах (при содержании карбонатного материала в цементе не более 3 % и минерализации пластовых вод до 4 г/л). Для получения надежных корреляционных зависимостей объем исследуемого керна должен составлять не менее 10 % от общего метража керна, поднятого из всех пробуренных скважин, равномерно распределенных по площади месторождения.

После составления корреляционных разрезов (не менее пяти по месторождению), выбора опорных реперных горизонтов определяются значения электрических параметров горных пород, соответствующие граничному содержанию глинисто-алевритовой фракции $C_{га}$

$$\alpha = \Delta U_{СП} / \Delta U_{\max СП},$$

где α — относительное значение амплитуды потенциала СП; $\Delta U_{СП}$ — среднее значение потенциала естественного поля пласта, мВ; $\Delta U_{\max СП}$ — максимальное значение естественного потенциала по скважине в пределах продуктивного горизонта, мВ.

По корреляционной кривой горизонты со значениями α и ρ_n больше $\alpha_{гр}$ и $\rho_{п. гр.}$ относятся к проницаемым, а меньше — к непроницаемым. Опорные пласты глинистых пород по скважинам выделяются по низкому значению ρ_n (2—5 Ом·м при слабосцементированных породах). Мощность их должна быть больше 1 м, а значение $C_{га}$ не ниже 80 %. Достоверность расчленения пород на проницаемые и непроницаемые подтверждается путем сопоставления с результатами геологического опробования. Расхождения, как правило, не превышают 1,8—4,5 %.

Электрокаротаж методом вызванной поляризации (ВП) основан на изучении вторичных электрических полей, наблюдаемых в горных породах после пропускания кратковременных импульсов постоянного электрического тока. Этим методом можно установить скопления электронно-проводящих минералов, создающих аномалии ВП. Выделяют следующие группы электронно-проводящих минералов: сульфиды различных металлов; графит и углистое вещество; магнетит.

Электрокаротаж методом ВП проводят обычно электрокаротажными станциями с соответствующими приставками. Имеется и портативная аппаратура каротажа ВП, КС и ПС на переменном токе АЭК-ВП. Основная погрешность измерения при нормальных условиях ее эксплуатации не превышает 5%.

Применение каротажа методом ВП на ряде экзогенных месторождений показало, что с его помощью можно выделять зоны пластового окисления в проницаемых горизонтах (рис. 22). В целом окисленным породам отвечают относительно более низкие значения ка-

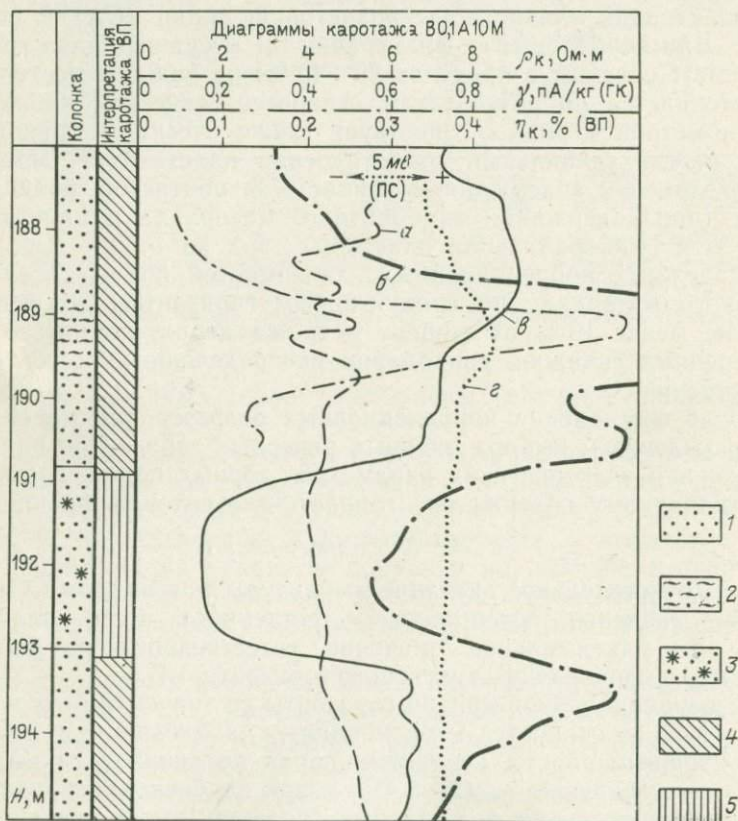


Рис. 22. Опробование рудного интервала методами каротажа.

1 — песчаники; 2 — песчаники с примесью глинистого материала; 3 — песчаники лимонитизированные; породы: 4 — окисленные, 5 — восстановленные; кривые: а — кажущегося сопротивления (КС), б — естественной радиоактивности в разных масштабах (ГК), в — собственных потенциалов (ПС), г — вызванных потенциалов (ВП)

жущейся поляризуемости η_k . Разница в поляризуемости окисленных и сероцветных пород изменяется на отдельных месторождениях от 0,15 до 0,4 %.

Вероятность правильного разделения геохимических обстановок возрастает с 0,45 до 0,9, если для этих целей используются результаты комплексного каротажа (ГК и КС). Окисленным породам обычно соответствует более низкая естественная радиоактивность I_T и кажущееся сопротивление. Разница между окисленными и неокисленными породами по радиоактивности составляет 0,15—0,6 пА/кг, а по сопротивлению от 1,5 до 20 Ом·м.

Рудоконтролирующие зоны выклинивания пластового окисления устанавливаются по области изменения физических свойств от относительно низких к высоким и часто характеризуются аномальными значениями кажущейся поляризуемости η_k и радиоактивности.

Каротаж магнитной восприимчивости. Горные породы под действием внешнего магнитного поля намагничиваются и сохраняют эту намагниченность после прекращения действия поля. В практике каротажных работ, как правило, измеряют объемную магнитную восприимчивость κ . Это безразмерный параметр, устанавливающий пропорциональность между интенсивностью I_i наведенного намагничивания пород и напряженностью H внешнего намагничивающего поля.

Повышенную намагниченность осадочных пород обычно связывают с присутствием в их обломочной части ферромагнитных минералов. Это свойство существенно изменяется под воздействием эпигенетических процессов; в одних случаях намагниченность возрастает (образование «рудного» гематита, магнетита, всегда в небольших количествах сопутствующих хлориту), в других — уменьшается в результате разрушения ферромагнитных минералов (магнетита и титаномагнетита). Это позволяет применять каротаж магнитной восприимчивости не только для картирования эпигенетически измененных пород, но с его помощью выделять блоки, подверженные интенсивному эпигенетическому воздействию. Избыточная магнитная восприимчивость руд по сравнению с вмещающими породами эпигенетических экзогенных месторождений, как правило, очень мала ($0,10 \div 0,15 \times 10^{-7}$ СИ).

Кроме рассмотренных способов исследования разрезов скважин на месторождениях урана ведется профилирование и детальная площадная съемка также с применением геофизических методов.

Электроразведка методами профилирования и заряда. Электрическое удельное сопротивление пород связано корреляционными зависимостями с плотностью и эффективной пористостью. Проницаемые, благоприятные для локализации эпигенетического уранового оруденения пачки песчаников, как правило, отличаются пониженным сопротивлением ρ_k , а подстилающие и перекрывающие их глинистые разности пород достаточно высокими — 900—2500 Ом·м — значениями этого параметра.

Продуктивные пачки экзогенных месторождений, интенсивно измененные эпигенетическими процессами, как правило, фиксируются слабодифференцированными значениями сопротивлений. Однако те

же пачки, но вмещающие лишь отдельные гнездовые рудные тела и менее измененные, более дифференцированные по сопротивлению.

Детальная магниторазведка высокой точности также позволяет картировать блоки пород, испытавшие значительные эпигенетические преобразования. Воды, обогащенные органическими соединениями, обеспечивают восстановление и вынос железа, что приводит к осветлению пород и зеленовато-серой окраске. При этом магнитная восприимчивость красноцветов понижается с $0,2 \div 0,4 \cdot 10^{-7}$ до $0,08 \div 0,15 \cdot 10^{-7}$ СИ. При активном развитии вторичных процессов снижение магнитной восприимчивости отмечается не только в продуктивной проницаемой пачке, но и в подстилающих и перекрывающих породах.

Блокам измененных пород соответствуют плавные понижения магнитного поля на 20—30 нТл. В профиле (рис. 23), отражающем слабую дифференциацию кривой магнитного поля Δz , на участке рудного тела его значение существенно повышается. Максимум магнитной аномалии соответствует выходу на поверхность рудного пласта. На гамма-профиле отчетливо выделяется замер, равный 90 пА/кг. Околорудные изменения (рудный гематит, пирротин) повышают магнитную восприимчивость κ (до $0,6 \cdot 10^{-7}$ СИ) на фоне пониженных значений ($0,08 \div 0,15 \cdot 10^{-7}$ СИ) для эпигенетически осветленных пород. Эти околорудные изменения вызывают появление локальных положительных аномалий магнитного поля лишь при углах залегания рудоносных пачек более 30° , причем прослеживается связь интенсивности магнитных аномалий с масштабностью оруденения.

Спектрометрическая съемка для радиогеохимического картирования выполняется полевыми спектрометрами СП-4 и РКП-305 «Карат», позволяющими устанавливать концентрации естественных радиоактивных элементов — урана (по радию), тория и калия. Точность определения урана и тория 1—3 г/т, калия 0,2—0,3 %. Производительность прибора СП-4 — 40—60 измерений за смену, РКП-305 — 80—120 измерений за смену.

В одном из рудных районов продуктивная «сероцветная» пачка пород мощностью до 300 м фиксируется средними значениями тория 4,5 г/т, на фоне 7—8 г/т в красноцветных породах. При детальном изучении распределения тория установлено, что повышенные его концентрации как бы окаймляют урановорудные тела и их ореолы рассеяния (рис. 24). Урановое оруденение полигенных месторождений обычно связано с породами, измененными эпигенетическими процессами, в частности каолинизацией и гидрослюдизацией. Повышение количества гидрослюд сопровождается ростом концентрации калия. Поэтому увеличение величины отношения K_2O/Na_2O в рудовмещающей пачке — благоприятный показатель масштабности уранового оруденения.

Эманационная съемка основана на регистрации α -частиц, оставляющих следы на целлулоидной пленке. Используется чаще всего эманационно-трековый метод. Глубинность его обычно не превышает 20—30 м, но в районах развития проницаемых и тектонически нарушенных пород из-за распространения по проницаемым структурам

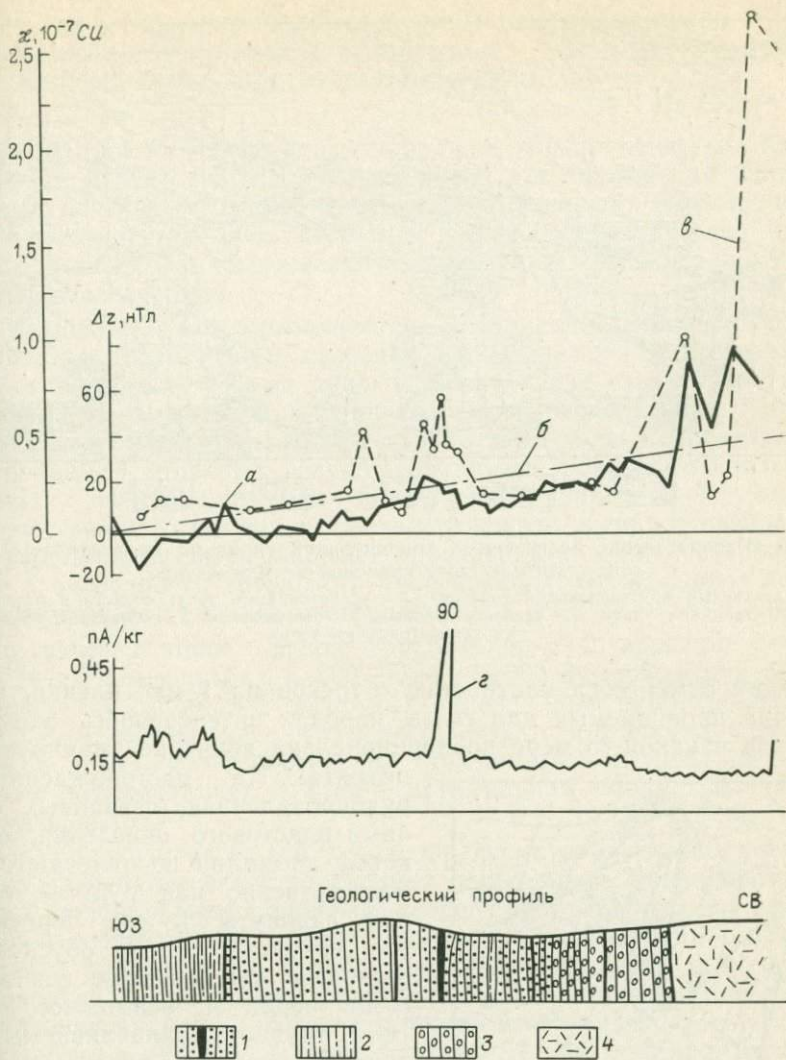


Рис. 23. Результаты геофизических измерений по геологическому профилю. 1 — песчаники, содержащие рудную залежь; 2 — алевролиты; 3 — конгломераты; 4 — эффузивы. графики: а — аномального магнитного поля Δz , б — уровень нормального магнитного поля Δz , в — магнитной восприимчивости χ , г — радиоактивности

вод, содержащих радий и радон, и образования переотложенных радиевых ореолов вблизи поверхности глубинность метода может достигать 200 м.

В процессе работ пластмассовые стаканы объемом 100—150 см³ с укрепленной в них пленкой помещают в скважины глубиной 0,6—0,8 м. Экспозиция составляет 25—30 сут. Шаг измерений по профилю при детальнх работах 50—25 м. Концентрация радиоактивных

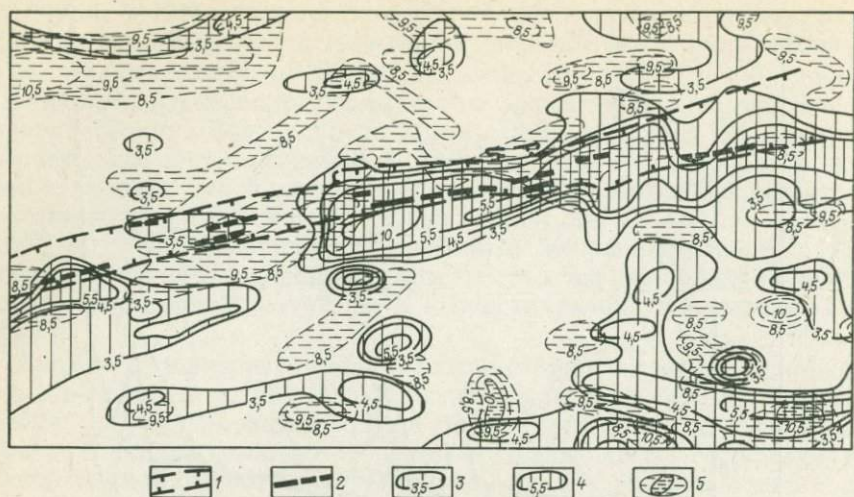


Рис. 24. Распределение повышенных концентраций тория по продуктивному горизонту, вмещающему урановое месторождение.

1 — продуктивный крутопадающий горизонт; 2 — урановородные тела; области с повышенными концентрациями урана: 3 — слабоповышенные, 4 — повышенные; 5 — области с повышенными концентрациями тория

эманаций измеряется плотностью α -треков на 1 мм² пленки. В достаточно проницаемых для газов породах интенсивность аномалий α -треков в какой-то мере пропорциональна величине эманлирующего объекта. На месторождениях и рудопроявлениях, связанных с зонами пластового окисления, α -трековые аномалии не отмечаются непосредственно над рудным телом, они сдвинуты к его периферии, что, вероятно, также обусловлено наличием проницаемых для вод и газов пород и, возможно, развитием трудно устанавливаемых по данным бурения, консолидационных разломов.

Закономерная связь минералого-геохимических, петрохимических и геофизических параметров инфильтрационного месторождения урана, связанного с зоной пластового окисления, иллюстрируется рис. 25. Зона пластового окисления установлена на данном месторождении в основном по изменению в скважинах радиоактивности, кажущегося сопротивления и поляризуемости пород.

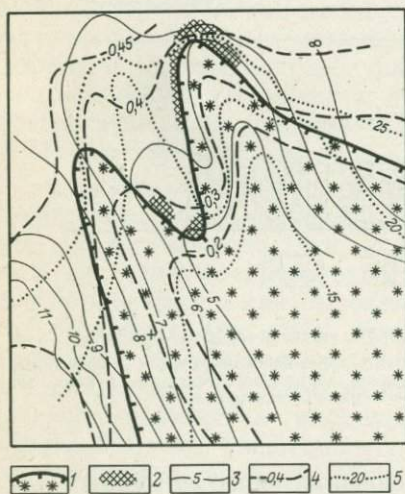


Рис. 25. Выделение зоны пластового окисления по результатам геофизических исследований в скважинах.

1 — контур зоны пластового окисления; 2 — рудные залежи; физические параметры продуктивного горизонта: 3 — сопротивление, Ом·м, 4 — кажущаяся поляризация, %, 5 — радиоактивность, 0,1 пА/кг

10. МЕТОДЫ КРУПНОМАСШТАБНОГО СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО КАРТИРОВАНИЯ ПРИ ПОИСКАХ ЭКЗОГЕННЫХ И МЕТАМОРФОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

Крупномасштабное специализированное картирование (КСК) рассматривается как подготовительный этап для проведения более детальных поисковых работ, конечная цель которых — выявление новых промышленных месторождений урана. Эффективность его во многом зависит от рационального применения комплекса различных методов исследований.

В процессе КСК выполняется следующий комплекс работ: 1) уточняют геологическое строение рудных полей и месторождений; 2) прослеживают главные рудоконтролирующие структуры за пределами разведанных рудных залежей на месторождениях; 3) выявляют новые рудоносные зоны и структурные узлы в пределах рудных полей; 4) уточняют ведущие локальные поисковые критерии и признаки, контролирующие размещение уранового оруденения; 5) осуществляют типизацию, предварительную оценку и разбраковку всех гамма-аномалий и урановых проявлений по степени перспективности и очередности детального опоскования; 6) выделяют локальные площади для поисков месторождений.

Крупномасштабное специализированное картирование обычно проводится в масштабах 1:200 000—1:10 000 в зависимости от типа оруденения и характера решаемых задач. Опыт работ показывает, что КСК целесообразнее всего выполнять в три последовательных этапа: 1 этап — подготовительный (предполевой период); 2 этап — полевые исследования; 3 этап — камеральная обработка полученных материалов.

Подготовительный этап предусматривает обобщение и анализ материалов всех проведенных ранее работ. Как правило, КСК рудных полей и месторождений предшествуют работы по государственной геологической съемке или специализированной подготовке площадей в более мелком масштабе, обычно 1:50 000, выполняемые на довольно значительных площадях. Составленная по результатам специализированной подготовки геолого-структурная карта с элементами прогноза на уран, а также полученные при этих работах геологические данные и являются основным материалом данного этапа.

Прежде всего необходимо учитывать тектоническое и металлогеническое районирование территории, т. е. определить геолого-структурное положение рудного поля или месторождения в региональном плане, приуроченность их к структурам первого порядка, а соответственно и к металлогеническим областям или зонам. Затем выделяются локальные структуры, непосредственно контролирующие размещение рудных залежей. Важная задача подготовительного этапа — выделение на основе анализа ранее полученных материалов наиболее надежных поисковых критериев, контролирующих размещение уранового оруденения ожидаемого типа, а также локальных поисковых признаков. На основе обработки фондовых материалов обычно составляется предварительная схематическая прогнозная кар-

та, на которой отражаются все локальные поисковые критерии и признаки.

Полевые исследования — наиболее важный и ответственный этап в изучении рудных полей и месторождений. Этот этап включает геолого-геофизические и минералого-геохимические исследования, различные виды бурения и другие работы.

В начале полевых исследований выполняются рекогносцировочные маршруты для ознакомления с обнаженностью района и выбора линий опорных геолого-геофизических разрезов. Маршруты проводятся с выходом за пределы картируемой площади. При рекогносцировке устанавливаются соотношения между главнейшими стратиграфическими и формационными комплексами пород, структурно-тектоническими элементами и интрузивными комплексами.

В процессе геологических маршрутов уточняются структурные факторы, взаимоотношения различных формационных и фациальных комплексов пород, их залегание, признаки рудной минерализации и т. д. Рекомендуются тщательное картирование обнажений и составление геологических крупномасштабных планов. Особое внимание должно уделяться выявлению ведущих поисковых признаков месторождений. Данные, полученные при изучении естественных обнажений и карьеров, используются в процессе геофизических и других работ.

Геологические маршруты сопровождаются радиометрическими измерениями и комплексом вспомогательных исследований. По материалам геолого-геофизических наблюдений на обнажениях составляются опорные разрезы, используемые при интерпретации данных гравиметрической и магнитной съемок.

Комплекс геофизических методов, проводимых при КСК, включает высокоточную гравиметрическую и магнитометрическую съемки, а также различные модификации электроразведки (дипольное и симметричное профилирование, ВЭЗ). Как правило, они сопровождаются анализом физических свойств пород.

Магнитная и гравиметрическая съемки обычно выполняются в масштабе 1 : 10 000 по сети 100—250×20—50 м со сгущением на аномальных участках. На каждом конкретном месторождении или рудном поле масштабы площадных геофизических съемок зависят от размеров картируемой площади рудного поля или месторождения, сложности геологического строения, типа ожидаемого уранового оруденения, дифференцированности физических полей.

Разрывные нарушения в зависимости от их генетического типа фиксируются различно. С помощью магнитометрической съемки четко устанавливаются структуры, по которым произошло внедрение даек или интрузий основных пород. Они фиксируются узкими линейными аномалиями довольно значительной интенсивности. Другие нарушения выявляются по резкой смене магнитных и гравитационных полей, цепочкам отрицательных магнитных аномалий, зонам повышенной электропроводности, уступам в породах фундамента, установленным при вертикальном зондировании, зонам высоких горизонтальных градиентов силы тяжести и т. д.

Профильная электроразведка проводится для трассирования разрывных структур, характеризующихся линейными корами выветривания или интенсивной трещиноватостью. Им соответствуют зоны повышенной электропроводности. Сеть наблюдений, разность установки и тип профилирования (одностороннее, симметричное или дипольное) зависят от мощности наносов и геологического строения зоны разломов.

Если перспективные ураноносные формации перекрыты чехлом более молодых отложений, то возможность проходки таких горных выработок, как шурфы и каналы, исключается. В этом случае применяется главным образом бурение. Как правило, оно выполняется с целью комплексного решения задач (съемочных и поисковых). При крупномасштабном специализированном картировании в зависимости от поставленных задач осуществляется картировочное, параметрическое и поисково-оценочное бурение, причем в большинстве случаев по результатам картировочного бурения часто решают поисковые задачи; одновременно эти скважины являются и параметрическими.

Картировочное бурение используется для уточнения разреза супракустальных толщ, картирования складчатых и разрывных структур, изучения метасоматических процессов в пределах рудоносных структур, уточнения мощности и состава перекрывающих рыхлых отложений, прослеживания рудоносных зон и расширения геологического строения месторождения или в целом рудного поля. В породах осадочного чехла уточняются положение рудоносной зоны в фациально-геохимическом профиле отложений. Картировочное бурение проводится по системе профилей. Иногда бурят глубокие наклонные скважины с целью более тщательного изучения отдельных узлов сопряжения зон или складчатых структур. Глубина картировочных скважин зависит от поставленных задач. При бурении ведется непрерывный отбор керна, который детально изучается. По всем скважинам проводятся гамма-каротаж, выборочно электрокаротаж, гамма-спектрометрия, замеры элементов залегания пород (отбирается ориентированный керн), слоистости, сланцеватости и т. д.

Одиночные параметрические скважины используются для корректировки интерпретации геофизических данных.

Поисковое бурение осуществляется в первую очередь на участках, где в процессе геологических маршрутов, картировочного или параметрического бурения выявлены прямые (гамма-аномалии) или косвенные признаки уранового оруденения. Кроме того, оно используется для выявления погребенных ореолов урана на участках, где в недостаточном объеме проведено картировочное бурение, для уточнения контуров заведомо известных рудоносных образований, оконтурирования флангов месторождений. При поисковом бурении в значительной мере решаются задачи и картирования участка месторождения или рудного поля, однако основная его цель в отличие от картировочного бурения — выявление уранового оруденения. Этим определяется и выбор сети поисковых скважин. Она должна быть такой, чтобы исключить пропуск предполагаемых рудных зон и месторождений. Плотность сети поисковых скважин определяется в каждом

конкретном случае в зависимости от размеров аномалий, характера оруденения, степени проявления косвенных поисковых признаков.

Геохимические исследования занимают важное место при КСК, особенно при картировании скрытого оруденения, характерного для большинства метаморфогенных и значительной части экзогенных, в том числе эпигенетических, месторождений урана. Эти исследования обычно сопровождают геологические маршруты, бурение и глубинную шпуровую съемку.

Они проводятся для решения многих задач, включающих картирование ореолов урана, получение геохимической характеристики рудовмещающих пород, определение элементов-спутников уранового оруденения. С помощью геохимических методов получают дополнительные признаки, определяющие закономерности распределения урана и сопутствующих ему элементов. Крупномасштабное геохимическое картирование играет важную роль в прогнозировании и поисках новых рудных залежей и рудоносных структур, а также при решении вопроса об источниках урана, особенностях его миграции и формировании рудных концентраций.

При геохимических исследованиях необходимо учитывать, что ураноносные площади обычно характеризуются крайне неоднородным распределением урана, радия, тория в горных породах. Поэтому особое внимание следует обращать на вариации торий-уранового отношения и состояния радиоактивного равновесия в различных участках.

Оценка выявленных аномалий и разбраковка их по степени перспективности — важный элемент крупномасштабного специализированного картирования. Она проводится обычно на основе анализа данных, полученных при различных видах гамма-съемки, гамма-спектрометрии, шпуровой съемки, полевых минералогических исследований, проходки легких горных выработок, оценочного бурения.

Перечисленными видами полевых работ не ограничивается комплекс методов, применяемых при КСК рудных полей и месторождений. Они являются главными, но не исключают проведения на отдельных месторождениях каких-либо других исследований, в результате которых может быть получен дополнительный материал для решения поставленных задач.

Опыт показывает, что геологосъемочные и геофизические работы, а также геохимические исследования целесообразнее выполнять одновременно и в первую очередь, а бурение — после обработки материалов по этим видам работ. В целях сокращения сроков получения аналитических данных рекомендуется создание полевой лабораторной службы для проведения экспресс-анализов (радиометрический, люминесцентный, рентгеноспектральный, ЭПР-спектрометрия, пламенная фотометрия и др.).

В полевой период по мере накопления материалов рекомендуется поэтапное составление предварительного рабочего варианта специализированной геолого-структурной и фашиально-геохимической карт рудного поля или месторождения с элементами прогноза на урановое оруденение. Это в значительной мере сократит сроки дальнейших детальных поисковых работ. Составление основной карты при необ-

ходимости сопровождается созданием комплекта вспомогательных карт, схем, разрезов, таблиц и т. д. К ним относятся: карты фактического материала, природных условий ведения работ, состава и мощностей перекрывающих наносов, рельефа и строения поверхности фундамента или докембрийских кристаллических пород, наблюдаемого поля по данным высокоточной гравиметрической и магнитной съемок, графиков по результатам электроразведки, трансформированных значений силы тяжести с различными радиусами осреднения, локальных аномалий силы тяжести, горизонтальных градиентов; интерпретационные геолого-геофизические разрезы эпигенетического изменения рудовмещающих пород и руд, поисковых признаков; данные изучения физических свойств пород (плотность, магнитная восприимчивость, пористость и др.), представленные в виде таблиц; сводная интерпретационная карта геофизических данных; гидрогеологическая карта и схемы; геохимические карты, в том числе радиогеохимическая, и карты ореолов урана, тория, калия по гамма-спектрометрической съемке.

Камеральная обработка материалов — завершающий этап работ по крупномасштабному специализированному картированию рудных полей и месторождений урана. Главное внимание в этот период уделяется минералого-петрографическим и лабораторным исследованиям. В результате анализа всех полученных данных составляется крупномасштабная геолого-прогнозная карта, на которой выделяются локальные участки, перспективные на урановое оруденение. К карте прилагаются рекомендации с обоснованиями проведения детальных поисковых работ.

Экзогенные месторождения урана по условиям образования и локализации рудных залежей весьма разнообразны, потому в каждом конкретном случае при КСК необходим специальный подход. Общим для данных месторождений является их приуроченность в основном к неметаморфизованным осадочным и эффузивно-осадочным толщам и породам низких ступеней метаморфизма, рудные залежи в которых сформировались на разных стадиях преобразования осадка и породы [6, 9, 45]. Этим объясняется необычайное генетическое разнообразие месторождений. При поисках и изучении экзогенных месторождений основная задача сводится к тому, чтобы установить наличие или отсутствие генетической связи рудного процесса с вмещающими породами на всех стадиях их образования и изменения. Для этой цели детально изучаются вмещающие породы как возможная среда рудообразования, а также минералого-геохимические особенности рудного вещества.

По материалам изучения составляют различные специализированные карты, профили, колонки, диаграммы, графики; получают микрофотографии и другой иллюстративный материал. Наиболее важны при КСК: карты фактического материала, радиогеохимическая, фаций и эпигенетических изменений пород, а также литолого-геохимические разрезы и профили. Проводится совместный анализ радиогеохимической и литолого-фациальной карт, учитываются проявления наложенных процессов, изменения величин торий-уранового отношения и другие характеристики изучаемых отложений. В объяснитель-

ной записке к радиогеохимической карте освещается урановая специализация формаций (фаций) и типов пород, выделяются аномальные точки и зоны, уточняется геологическое строение месторождений и формулируются поисковые критерии.

На завершающем этапе КСК на основе полученного материала составляется геолого-прогнозная карта, специализированная на уран, где выделяются локальные перспективные участки и места заложения поисково-разведочных, структурных и оценочных скважин, а в некоторых случаях и горных выработок.

Метаморфогенные месторождения, как правило, приурочены к площадям, где докембрийские образования перекрыты мощным чехлом фанерозойских отложений, а сами месторождения в большинстве случаев представлены слепыми рудными телами или являются погребенными [3]. Подобная локализация крайне осложняет картирование. Применимы в основном глубинные методы — бурение и геофизические исследования. Общепринятые масштабы при картировании метаморфогенных месторождений — 1:10 000 и 1:25 000.

Основанием для постановки грави- и магнитометрических исследований при крупномасштабном специализированном картировании метаморфогенных месторождений урана служит обнаружение аномалий физических полей, свидетельствующих о наличии складчатых и разрывных структур докембрийского возраста.

Характер отражения в физических полях некоторых рудных полей или отдельных месторождений хорошо изучен в областях развития постгранитизационных месторождений натрий-урановой формации [3, 5, 27]. Эти месторождения приурочены к разрывным нарушениям, получившим название тектоно-метасоматических зон, сложенных различными по минеральному составу и текстурно-структурным особенностям тектонитами и щелочными метасоматитами. Образование урановорудных залежей в их пределах связано с формированием массивов палингенных микроклиновых гранитов амфиболитовой фации. В зависимости от геологического строения тектоно-метасоматических зон и их структурного положения они фиксируются в физических полях по-разному.

Зоны, располагающиеся в эндоконтактах массивов гранитов, преимущественно сложены пористыми, кавернозными сиенитоподобными диафторитами и образованными по ним рудными альбититами. В данном случае на фоне отрицательных гравитационного и магнитного полей, обусловленных наличием гранитоидов, тектоно-метасоматические зоны фиксируются цепочкой локальных минимумов небольшой амплитуды, так как плотность и магнитная восприимчивость калиевых гранитов несколько выше, чем сиенитоподобных диафторитов. В том случае, когда тектоно-метасоматические зоны располагаются в экзоконтактах массивов гранитоидов, на крыльях купольных и брахиантиклинальных структур среди мигматито-гнейсовой толщи, они фиксируются в магнитном поле в виде полос пониженных значений. Вместе с тем гравитационное поле над ними резко дифференцированное, мозаичное, так как щелочные метасоматиты в данном случае сопровождаются широкими полями хлорит-эпидотовых диафторитов. Если тектоно-метасоматические зоны приурочены к контактам

пород, различающихся своими плотностными свойствами (граниты и гнейсы), то они фиксируются локальной гравитационной ступенью небольшой амплитуды. Иногда в пределах тектоно-метасоматических зон отмечаются дайки диабазов и диабазовых порфиритов, залегающие согласно с милонитовыми швами. В магнитном поле им соответствуют линейные положительные аномалии довольно значительной интенсивности.

Высокоточная магнитная и гравиметрическая съемки позволяют определять некоторые черты глубинного строения месторождения или рудного поля, расчленять разрез докембрийских образований по физическим параметрам, устанавливая особенности морфологии геологических тел, оценивать их мощности и глубины залегания. Материалы интерпретируются на основе составления карт региональных и локальных аномалий при различных радиусах осреднения. По опорным профилям проводятся количественные расчеты, результаты расчетов выносятся на геологические разрезы. Для определения элементов залегания отдельных складчатых и разрывных структур, глубины нижней кромки рудных тел или их объема применяются количественные методы интерпретации (метод минимизации) гравитационных и магнитных полей, в частности, анализируются высшие производные этих полей.

Ценную информацию, особенно при картировании ультраметаморфических месторождений натрий-, калий- и кремний-урановой формаций, дают радиогеохимические карты, отражающие неоднородность распределения в породах урана и тория. При картировании метаморфогенных месторождений широко применяется также литогеохимическое опробование обнажений и керн скважин.

10.1. Радиогеохимическое картирование на месторождениях урана

При изучении пространственно-временных закономерностей распределения радиоактивных и сопутствующих элементов на рудных полях урановых месторождений широко применяются методы радиогеохимического картирования горных пород, литолого-фациальных комплексов, формаций, рядов формаций и др. С помощью этих методов выясняют особенности латеральной и вертикальной (по разрезу) радиогеохимических зональностей, устанавливают эпохи сингенетического накопления, эпигенетического перераспределения и аккумуляции урана (тория) и сопутствующих элементов, оцениваются масштабы привноса и выноса радиоактивных элементов и намечаются зоны интенсивного проявления этих процессов [32, 33].

По комплексу радиогеохимических критериев и признаков выделяются участки, перспективные на выявление уранового оруденения различных генетических типов. Для прогнозирования уранового оруденения, локализуемого в различных геолого-структурных обстановках, возможно составление радиогеохимических карт различных типов — для современного уровня эрозионного среза и погоризонтных, для депрессионных структур, выполненных слоистыми осадоч-

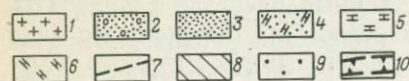
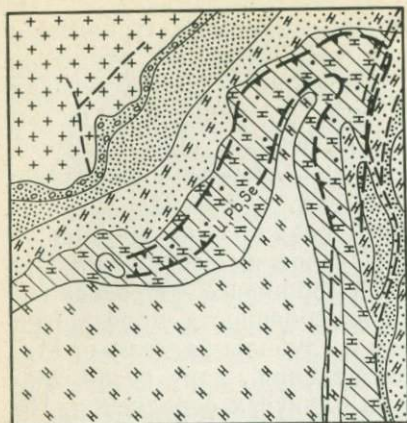


Рис. 26. Макет радиогеохимической карты депрессионной структуры. По А. А. Смыслову и В. К. Титову.

Ряды формаций: 1 — гранито-гнейсовый с повышенной радиоактивностью (выступ докембрийского фундамента), 2 — конгломерато-песчаниковый, 3 — песчано-глинистый, 4 — терригенно-карбонатный, 5 — карбонатный с повышенной битуминозностью в отложениях мелководноморских фаций, 6 — то же с нормальной битуминозностью, 7 — зоны разрывных нарушений, 8 — сингенетическое обогащение ураном, 9 — локальные концентрации урана, 10 — геохимическая аномальная зона эпигенетического перераспределения элементов; U, Pb, Se — главные рудные элементы, участвующие в перераспределении

ными и вулканогенно-осадочными толщами, а также сводных карт для чехла в целом.

Геологическая основа радиогеохимических карт должна отражать вещественный состав геологических образований, распространенных на рудном поле, их возраст, структурные особенности и характер постседиментационных преобразований. При изучении урановых месторождений на щитах древних платформ на геологической основе радиогеохимических карт необходимо показать фации регионального метаморфизма, а при изучении месторождений, локализованных в чехлах древних и молодых платформ, — данные о фациально-палеогеографической принадлежности и минералого-геохимических свойствах горных пород и их группировок. В последнем случае существенное значение имеют сведения об органическом веществе и особенностях его распределения.

Основные элементы радиогеохимической нагрузки карт — данные о средних и аномальных содержаниях радиоактивных и сопутствующих элементов, степени неоднородности их распределения, торий-урановом отношении, формах нахождения

радиоактивных элементов. Особо выделяются горные породы и их группировки, специализированные на уран и торий.

В процессе интерпретации результатов радиогеохимического картирования, выполняемой с учетом величины геохимического фона, степени неоднородности распределения и направленности миграции радиоактивных элементов, выделяются радиогеохимические провинции (зоны, блоки, структуры) разной степени дифференцированности. На рис. 26 показана интенсивно дифференцированная геохимическая аномальная зона эпигенетического перераспределения урана и сопутствующих элементов — свинца, селена.

С целью изучения закономерностей распределения радиоактивных элементов в горных породах погребенных горизонтов депрессионных структур составляются погоризонтные радиогеохимические карты. Макет такой карты приведен на рис. 27. Показан участок депрессионной структуры эпиплатформенной суборогенной области, выполненной кайнозойскими песчано-глинистыми образованиями. Выделены три литолого-фациальных комплекса, существенно различаю-

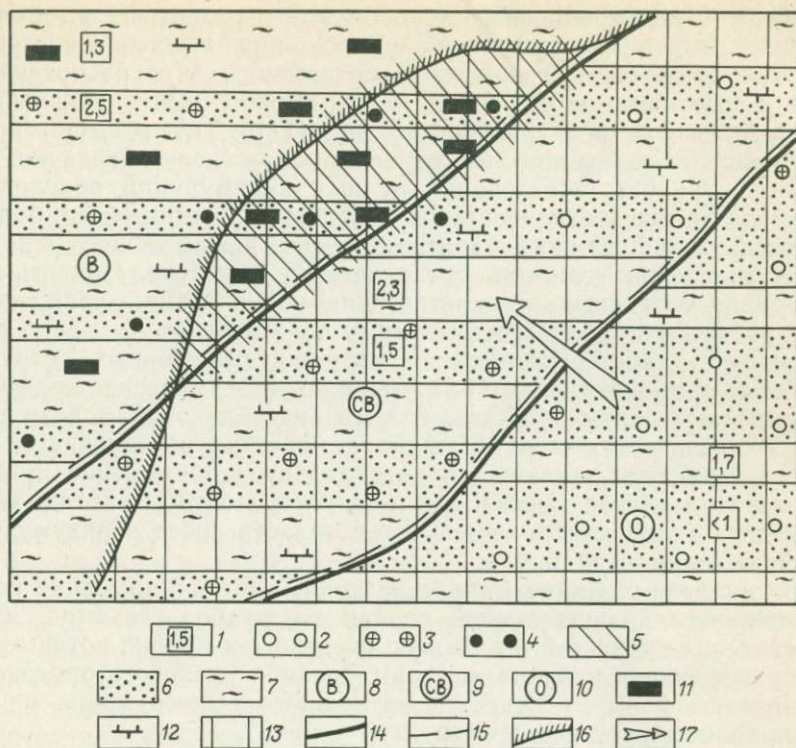


Рис. 27. Макет погоризонтной радиогеохимической карты участка депрессионной структуры.

1 — среднее содержание урана в породах определенного литологического состава, 10^{-4} %; содержание урана в подземных водах, г/л: 2 — $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-7}$, 3 — $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$, 4 — $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$, 5 — область эпигенетической аккумуляции урана и сопутствующих элементов (V, Mo, Zn, Cu, Se); литологические типы пород: 6 — пески, песчаники, 7 — глины; геохимические типы отложений: 8 — восстановительный, 9 — слабовосстановительный, 10 — окислительный; первичные и вторичные минерало-геохимические признаки: 11 — рассеянный углеродированный растительный детрит, 12 — карбонатность, 13 — пластовая лимонитизация; границы: 14 — литолого-фациальных комплексов, 15 — геохимических типов пород, 16 — замыкания зоны пластовой лимонитизации; 17 — направление движения потоков пластовых инфильтрованных вод

щихся по содержанию урана и образующих латеральный фациальный ряд, который прослеживается в направлении с юго-востока на северо-запад. В этом же направлении наблюдается закономерная последовательная смена геохимических типов пород. Распределение урана в породах в значительной степени зависит от фациально-палеогеографической обстановки седиментогенеза. Минимальные содержания урана (в глинах $1,7 \cdot 10^{-4}$ %, в песках $1 \cdot 10^{-4}$ %) приурочены к глинисто-песчаным аллювиально-пролювиальным первично-красноцветным образованиям. Максимальные содержания урана (в глинах $4,3 \cdot 10^{-4}$ %, в песках $2,5 \cdot 10^{-4}$ %) наблюдаются в сероцветных песчано-глинистых породах центральной части озерного палеобассейна. Это позволяет выделить в разрезе кайнозоя изученной депрессионной структуры эпоху первичного накопления урана. Гидрогеологические условия данной структуры характеризуются интенсивно вы-

раженным инфильтрационным водообменом и развитием потоков вод в направлении с юго-востока на северо-запад. Изучение эпигенетических экзогенных месторождений показывает, что распределение урана в пластовых водах имеет четко выраженный зональный характер. Формирование ураноносных вод ($1 \cdot 10^{-5}$ г/л и выше) происходит в пределах литолого-фациальных комплексов, первично обогащенных ураном. Образование рудных аккумуляций обусловлено наличием контрастного восстановительного геохимического барьера Eh или комбинированного барьера Eh—pH, возникающего при биогенном окислении углистого органического вещества. Область формирования экзогенных эпигенетических концентраций урана четко оконтуривается по радиогеохимическим показателям.

Сводные радиогеохимические карты депрессионных структур должны объединять опорные разрезы, радиогеохимические профили и погоризонтные карты и составляться в виде блоковой модели в целом для осадочного чехла. Радиогеохимическая обстановка в фундаменте структуры, включая и ее складчатое обрамление, показывается в этом случае так же, как и на погоризонтных картах. Таким образом на одной карте совмещаются области сноса и аккумуляции бассейнов седиментации.

При анализе радиогеохимических данных особое внимание уделяется вопросам количественной оценки масштабов геохимических и геологических процессов и в первую очередь тех из них, которые оказывают решающее влияние на формирование уранового оруденения.

Приведем формулу подсчета возможного выноса урана из осадочных толщ депрессионных структур

$$C = \left[\sum_{n=1}^{n-1} m (p_1 \rho_1 - p_2 \rho_2) \right] : 100,$$

где C — общее количество урана, вынесенного из единицы объема пород, г/см³; m — относительное содержание пород определенного литологического состава в зоне первично-сероцветных образований, %; p_1, p_2 — содержание урана в породах определенного литологического состава соответственно в зоне первично-сероцветных образований и в зоне пластового окисления, %; ρ_1, ρ_2 — плотность пород определенного литологического состава соответственно в зоне первично-сероцветных образований и в зоне пластового окисления, кг/м³.

Расчет баланса урана по приведенной формуле — один из возможных путей количественного прогноза уранового оруденения в экзогенных месторождениях, основанного на данных комплексных радиогеохимических исследований.

10.2. Методы картирования при прогнозировании пластово-инфильтрационных месторождений урана

При прогнозировании пластово-инфильтрационных месторождений урана определяют возможности существования зон пластового окисления на тех или иных участках и решают вопрос о возможной рудоносности этих зон, т. е. содержании на их границах кондиционного уранового оруденения.

Первый вопрос в значительной степени решается на стадии мелкомасштабных (1:5 000 000—1:1 000 000) исследований на основе региональных предпосылок формирования пластово-инфильтрационного оруденения. Второй вопрос рассматривается в основном при средне- и крупномасштабном (1:200 000—1:50 000) прогнозировании, когда ведущую роль приобретают локальные геологические факторы.

Установлены следующие предпосылки образования зон пластового окисления: ландшафтно-климатические — необходимы аридные области с пустынным и сухостепным ландшафтом; геотектонические — области умеренной тектонической активизации платформ — «малоамплитудного орогена» или «суборогена»; гидродинамические — артезианские бассейны инфильтрационного типа, характеризующиеся наличием внешнего пьезомаксимума. При детальных работах возможность существования зон пластового окисления определяется рядом благоприятных факторов: геолого-структурных — наличие тектонических структур, обеспечивающих длительную направленную циркуляцию пластовых вод; фациально-литологических — горизонты песчаных или гравийно-галечных хорошо проницаемых пород; гидрогеологических и гидрохимических — области инфильтрации пластовых вод и присутствие в них растворенного кислорода.

В процессе прогнозных и оценочных работ важное значение имеют правильная диагностика зон пластового окисления и отграничение их от первичных буро- или красноцветов, современных и древних, а также от зон поверхностного окисления, не представляющих интереса для поисков эпигенетического уранового оруденения.

Концентрация урана, накопленного на границе зоны пластового окисления (в поперечном сечении), находится в прямой зависимости от следующих параметров: содержания рудного компонента в исходных кислородных водах (предпочтительны площади с наличием благоприятного источника металла в породах области питания или вмещающих водоносных горизонтах); скорости фильтрации пластовых вод, зависящей от коэффициента фильтрации вмещающих пород и пьезометрического уклона (предпочтительны хорошо проницаемые породы и малые артезианские бассейны с интенсивным водообменом); длительности процесса взаимодействия вод и пород (предпочтительны унаследованно развивающиеся блоки со стабильным положением областей фильтрации и разгрузки пластовых вод); контрастности восстановительного барьера (породы, богатые углистым веществом, или породы, содержащие эпигенетические восстановители — битумное вещество, окклюдированные газы H_2S , H_2 и т. д.). Учет всех перечисленных факторов необходим и достаточен для определения потенциальной ураноносности областей выклинивания пластово-окисленных зон.

Наличие повышенных концентраций урана или радиоактивных аномалий на контакте окисленных пород с неизменными сероцветами — прямой поисковый признак пластово-инфильтрационных месторождений.

Площади для поисков таких месторождений в пределах перспективных провинций выделяются на основе комплекта специализиро-

ванных карт, составляемых в масштабах 1 : 200 000—1 : 50 000. Выбор масштаба зависит от степени изученности территории и ее размеров. Набор карт включает: составляемые для отдельных горизонтов осадочного чехла фациально-палеогеографические, гидрогеологические, радиологические карты; карты эпигенетических изменений пород, а также структурные карты и карты (схемы) изученности района — геологическую, гидрогеологическую и специальную радиометрическую или радиогеохимическую; карту условий ведения поисковых работ.

Структурные карты составляют обычно на основе данных предварительного бурения, изучения обнаженных участков, материалов структурной геофизики и морфоструктурных исследований (анализ топопланшетов — метод «обобщенного рельефа», аэро- и космофото- снимков). На них отражаются разрывные нарушения различных морфологических типов и амплитуд, показывают оси пликвативных структур и элементы залегания пород. Если позволяет фактический материал, то для опорных горизонтов осадочного чехла или по кровле фундамента строятся карты стратонизогипс. Карты сопровождаются геолого-структурными профилями.

На фациально-палеогеографические карты наносятся изопахиты характеризуемого стратиграфического горизонта (комплекса). Раздельно показываются области с благоприятным и неблагоприятным для рудоотложения типом строения разреза. Карты сопровождаются литолого-фациальными профилями или схемами сопоставления разрезов, а если необходимо — палеогеографическими схемами.

Литолого-фациальному картированию предшествует выделение генетических типов, комплексов и ассоциаций пород, а также их первичных геохимических типов с составлением эталонной коллекции и разработкой легенды. Рекомендуются выделять и картировать следующие первичные геохимические типы осадочных пород, различающихся окраской, содержанием органического вещества, железа и соотношением его форм: 1) черноцветный ($C_{орг} > 0,3 \%$, $Fe^{2+} \gg Fe^{3+}$), 2) сероцветный ($C_{орг} = 0,03—0,3 \%$, $Fe^{2+} > Fe^{3+}$), 3) зеленоцветный ($C_{орг} < 0,03 \%$, $Fe^{3+} \geq Fe^{2+}$), 4) белоцветный ($C_{орг} < 0,03 \%$, $Fe_{вал} < < 0,3 \%$), 5) красноцветный ($C_{орг} < 0,05 \%$, $Fe^{3+} \gg Fe^{2+}$), 6) пестроцветный — сочетание красноцветных пород с породами любого из пяти типов.

Для инфильтрационного рудоотложения благоприятны фациальные зоны, сложенные проницаемыми осадками любого генезиса, но относящиеся к черноцветному и сероцветному геохимическим типам.

Погоризонтные гидрогеологические карты содержат данные о направлении движения пластовых вод (в виде гидроизопьез или отдельных замеров уровней), общей минерализации, газовом и солевом составе растворов, их pH и Eh. Эти материалы важны для определения положения областей инфильтрации и участков возможного развития зон пластового окисления. Последние маркируются пьезомаксимумами в бортах артезианских бассейнов, участками проявления вод пониженной минерализации с низкими содержаниями хлор-иона и часто повышенными сульфат- и гидрокарбонат-ионами, наконец, участками распространения в водах свободного кислоро-

да. В виде накладки составляется карта содержания в водах области питания и артезианском бассейне радиоэлементов — урана, радия и радона. Целесообразно также составление карт ураноносности (радиоактивности) пород области питания и циркуляции пластовых вод, содержащих сведения о наличии в оцениваемом районе ранее выявленных месторождений, рудопроявлений и радиоактивных аномалий, зон с повышенными (по сравнению с кларковыми) сингенетическими концентрациями урана.

Важнейший элемент крупномасштабного прогнозирования — составление погоризонтных карт эпигенетических изменений пород осадочного чехла. Прежде всего осуществляется типизация развитых на оцениваемой территории наложенных (эпигенетических) новообразований; по макроскопическим признакам (на основе литолого-геохимических исследований) составляются эталонная коллекция пород и легенда. Определяется вещественный состав выделенных типов изменений (минералого-геохимические исследования). Затем для каждой из стадий устанавливаются их взаимоотношения, последовательность и парагенетические ряды, проводится картирование типов изменений. На литологической, геолого-структурной и гидрогеологической основах дается интерпретация этих изменений и по возможности расшифровывается их генезис. Изучению и картированию подлежат участки с изменениями как окислительного характера, обусловленными миграцией кислородных подземных вод, так и площади с проявлениями восстановительного эпигенеза, причиной которого является деятельность восходящих серо- и углеводородных, углекислых или иных типов растворов («оглеение», пиритизация, битуминизация, карбонатизация, аргиллизация, окремнение и окварцевание и т. д.). Первостепенное внимание уделяется оконтуриванию участков распространения современных или древних зон пластового окисления.

Поскольку основным методом поисков пластово-инфильтрационных месторождений является колонковое бурение, карта условий ведения поисков содержит информацию о глубинах залегания перспективных горизонтов, распространении участков самоизлива пластовых вод, характере ландшафта территории (выделяются равнинные, хорошо проезжие участки и площади, покрытые труднопроходимыми барханскими песками, солончаками, болотами, участки с горным рельефом, залесенные пространства и т. д.).

Результирующая карта прогнозов включает комплект погоризонтных карт эпигенетических изменений пород, выполненных на геолого-структурной и литолого-фациальной основах и дополненных гидрогеологическими, гидрогеохимическими и радиогидрогеологическими данными (рис. 28). Карты строятся для отдельных артезианских бассейнов, их частей или серии бассейнов.

Выносимые на прогнозные карты данные о структуре артезианского бассейна, фациях и эпигенетических изменениях пород, динамике и химизме подземных вод служат основополагающими материалами, которые позволяют наметить вероятное положение границ зон пластового окисления. Данные по ураноносности пород и вод областей инфильтрации, литолого-геохимическая характеристика водовмещающих горизонтов и геологическая история района дают воз-

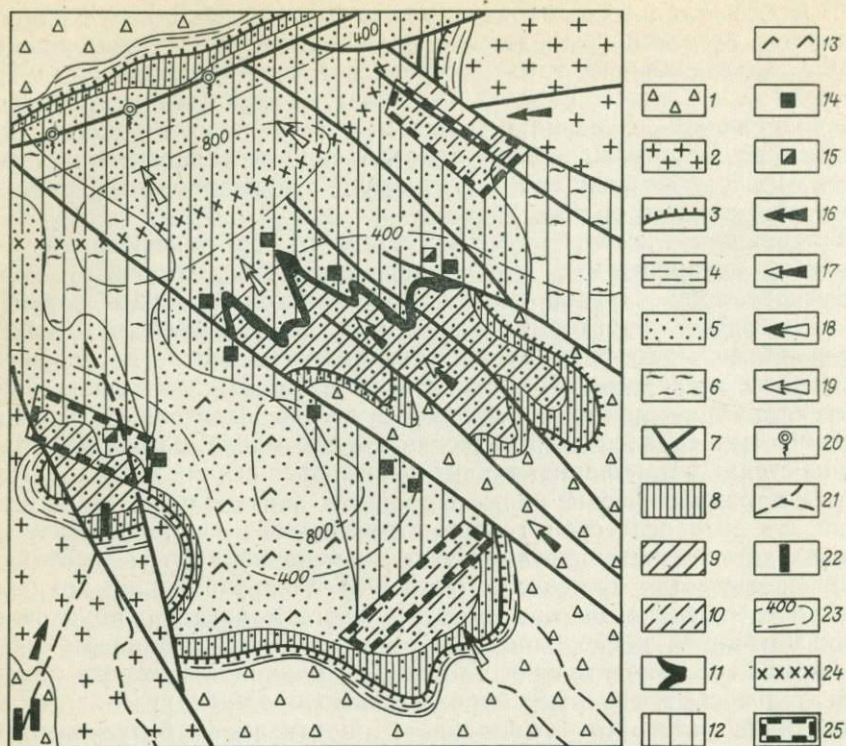


Рис. 28. Макет погоризонтной карты прогнозов на выявление пластово-инфильтрационных месторождений урана в пределах артезианского бассейна.

Выходы на поверхность пород фундамента: 1 — осадочно-метаморфических, 2 — кислых изверженных; 3 — линии выходов водоносного горизонта на поверхность; 4 — выходы пород осадочного чехла, подстилающих водоносный горизонт; породы водоносного горизонта: 5 — песчаные, 6 — глинистые; 7 — разрывные нарушения; эпигенетические зоны: 8 — поверхностного окисления, 9 — пластового окисления установленные, 10 — то же предполагаемые, 11 — уранового оруденения установленные, 12 — неокисленные безрудные породы сероцветного геохимического типа, 13 — то же зеленоцветного типа, 14 — пиритизации, 15 — битуминизации; направления движения подземных вод с содержанием урана, г/л: 16 — $1 \div 5 \cdot 10^{-5}$, 17 — $5 \div 10 \cdot 10^{-6}$, 18 — $1 \div 5 \cdot 10^{-6}$, 19 — $1 \cdot 10^{-6}$; 20 — очаги разгрузки пластовых вод; 21 — тальвеги оврагов, 22 — рудопроявления урана; 23 — изолинии глубин залегания водоносного горизонта; контуры: 24 — распространения на поверхности труднопроходимых барханных песков, 25 — перспективных площадей

можно установить, в какой мере границы окисления могут сопровождаться кондиционным урановым оруденением.

В необходимых случаях для составления прогнозных карт проводятся рекогносцировочное бурение и (или) специальные геофизические работы. Недостающие сведения могут касаться структурных особенностей отдельных частей артезианских бассейнов (например, выяснение характера глубин залегания перспективных горизонтов), состава вмещающих пород (например, присутствия в разрезе осадочного чехла водопроницаемых сероцветных отложений) или, что бывает наиболее часто, характера их эпигенетических преобразований (в частности, выяснение наличия в пределах установленной области инфильтрации зон пластового окисления).

При прогнозировании древних (домезозойских или более раннего возраста) месторождений пластово-инфильтрационного типа особую роль приобретают палеогеологические и палеогеогеологические реконструкции, осуществляемые для предполагаемой эпохи рудообразования и включающие расшифровку последовательности эпигенетических изменений пород.

10.3. Методика составления крупномасштабных структурных карт месторождений урана в породах неметаморфизованного осадочного чехла

На некоторых урановых месторождениях, локализованных в породах неметаморфизованного осадочного комплекса, отмечается пространственная приуроченность богатого оруденения к разрывным и складчатым структурам. Нередко им сопутствуют термальные эпигенетические новообразования; предполагается также миграция по ним газообразных восстановителей урана. При отработке этой группы месторождений, особенно подземной, возникают трудности, связанные с наличием малоамплитудных разрывов, что вызывает потребность опережающего выявления последних уже на стадии разведки.

В данном случае необходимо составление крупномасштабных (1:1000—1:10 000) карт, на которых должны быть отражены такие малоамплитудные разрывные и пликативные структуры. Работы основываются прежде всего на знании морфологии тектонических нарушений, возникающих в пределах осадочного чехла.

Различают конседиментационные нарушения, развивающиеся одновременно с осадконакоплением, и постседиментационные, секущие уже сформировавшиеся осадочные породы. Конседиментационные нарушения образуются в зонах отражения разломов фундамента за счет дифференцированных вертикальных движений его блоков и относятся к надразломным. Они выражаются в скачкообразном изменении мощностей в надразломных зонах, а также в резком изменении литологического состава отдельных слоев. Надразломные структуры, сформировавшиеся в этапы с положительными движениями, когда эрозия преобладала над седиментацией, выражаются кондендационными и конэрозионными элементами. Первые представлены поверхностями углового несогласия или локальными размывами, вторые — эрозионными врезами. Одна конседиментационная структура может включать в себя различные морфологические элементы: конседиментационные, кондендационные и конэрозионные, чередующиеся в разрезе и отражающие ее длительное, унаследованное в плане развитие (рис. 29).

Масштаб конседиментационных структур различен и соответствует масштабу разломов фундамента. Длина структур колеблется от нескольких до сотен километров, поперечное сечение — от десятков метров до десятков километров, вертикальная амплитуда — от первых до сотен метров.

Прерывистое и происходящее с различной интенсивностью формирование тектонических структур обуславливает появление доста-

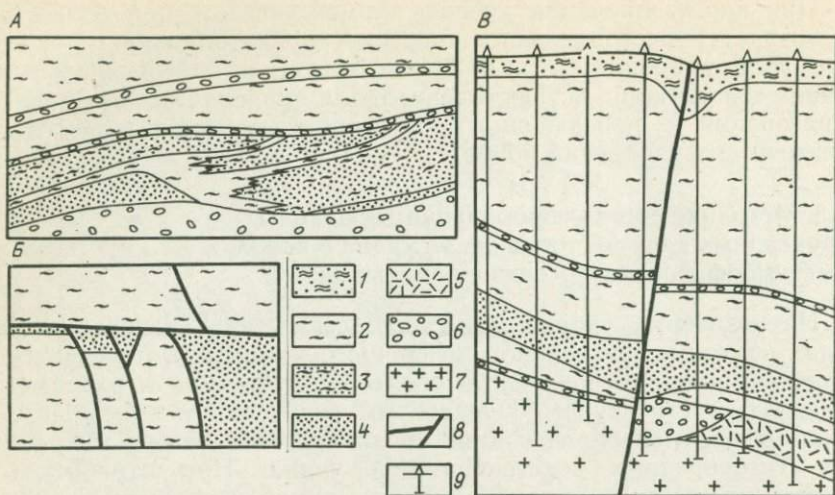


Рис. 29. Проявление тектонических нарушений в осадочном чехле.

А — малоамплитудная конседиментационная складка, Б — постседиментационные сдвиги, В — отражение разломов фундамента в осадочном чехле и рельефе земной поверхности; 1 — чет-
 вертикальные суглинки; 2 — глины; 3 — переслаивание песков и глин; 4 — пески; 5 — гравелиты;
 6 — конгломераты; 7 — граниты фундамента; 8 — разрывные нарушения; 9 — скважины

точно четких признаков обновляющихся разломов фундамента в рельефе дневной поверхности. Наибольшее влияние оказывает избирательная эрозия трещинных зон, пронизывающих осадочный чехол (см. рис. 29). Нередко гидравлическая связь по разломам водоносных горизонтов различной минерализации с дневной поверхностью приводит к изменению растительного покрова или засолению почв, трассируя проекцию разлома на поверхности.

Для выявления малоамплитудных нарушений необходимо использовать данные структурного анализа, бурения, аэрофотоснимки (АФС), топопланы, карты мощностей, литологических типов платформенных и современных отложений. Основным источником фактических данных для будущей структурной карты служат колонки буровых скважин, а также разрезы и профили, построенные по ним. Последние рекомендуется составлять в масштабе карты или крупнее с 5—10-кратным увеличением вертикального масштаба над горизонтальным в связи с незначительными амплитудами тектонических нарушений и резкой анизотропией состава отложений в слоистом чехле. Для больших глубин необходимо учитывать искривление скважин.

Дешифрирование АФС с целью выявления разрывных нарушений на закрытых территориях — традиционный метод исследования. Тектонической значимостью на снимках наделяются различные линейные элементы рельефа, особенности распределения растительности, фототоннов и фактуры изображения. Посторонние, нетектонические элементы исключаются в процессе обработки результатов дешифрирования методом избранных простираций. Другой информативный метод — анализ крупномасштабных топопланов (1 : 5000—1 : 10 000),

на которых в качестве признаков, несущих тектоническую информацию, выделяют линейные элементы мелкой гидрографической и овражно-балочной сети.

Малоамплитудные нарушения позволяет выявлять структурный анализ карт четвертичных отложений.

В регионах, испытавших сдвиговые дислокации, при наличии достаточной сети скважин целесообразно осуществлять структурный анализ, ориентируясь на горизонты с резкой изменчивостью мощностей или фаций, по которым смещения пород устанавливаются наиболее четко.

Конседиментационные структуры изучаются с помощью структурно-фациального анализа. На картах изопахит и литологических типов отложений всех горизонтов платформенного чехла выделяются прямые отрезки ступенчатого или узколинейного увеличения их мощностей, а также прямые отрезки границ различных литологических типов. Затем эти данные выносятся на сводную карту — схему сопоставления. Устанавливаются зоны сгущения линий — конседиментационные структуры, их площадной рисунок. Путем анализа мощностей выделяются блоки, в пределах которых отмечается тенденция к поднятию или погружению. Наиболее полную картину развития на участке нарушений можно получить только с помощью комплекса различных приемов исследования.

Исходными материалами для построения структурных карт служат структурные разрезы по буровым профилям, а также комплекты карт с результатами площадного анализа скрытых нарушений, структурного анализа изопахит и фаций горизонтов платформенного чехла. Составление структурной карты осуществляется в несколько этапов.

1 этап — составление структурного каркаса.

Результаты площадного структурного анализа с отдельных карт выносятся на единую схему сопоставления, на которой предварительно нанесены тектонические нарушения, установленные по результатам бурения. Уточнение и дополнение карты производится с учетом простираний систем разрывных дислокаций. Места их пересечения, смещения одних систем другими отстраиваются с учетом амплитуд и направлений сдвиговых смещений, выявленных в процессе площадного анализа. В результате создается структурный каркас разрывных нарушений.

2 этап — реконструкция стратоизогипс.

С целью реконструкции пликативных тектонических нарушений и определения амплитуд смещения по разрывам на схему структурного каркаса наносятся стратоизогипсы опорного горизонта. При выборе маркирующего горизонта отдается предпочтение подошвам глинистых морских отложений, т. е. стратиграфическим уровням, имевшим предельно горизонтальное залегание в момент седиментации. Реконструкция стратоизогипс проводится в пределах блоков, ограниченных линиями структурного каркаса. Начинать построение следует с участков, имеющих максимальное количество отметок, т. е. таких, где возможна наиболее строгая интерполяция, а затем переходить к блокам с меньшим числом данных, где реконструкция будет менее

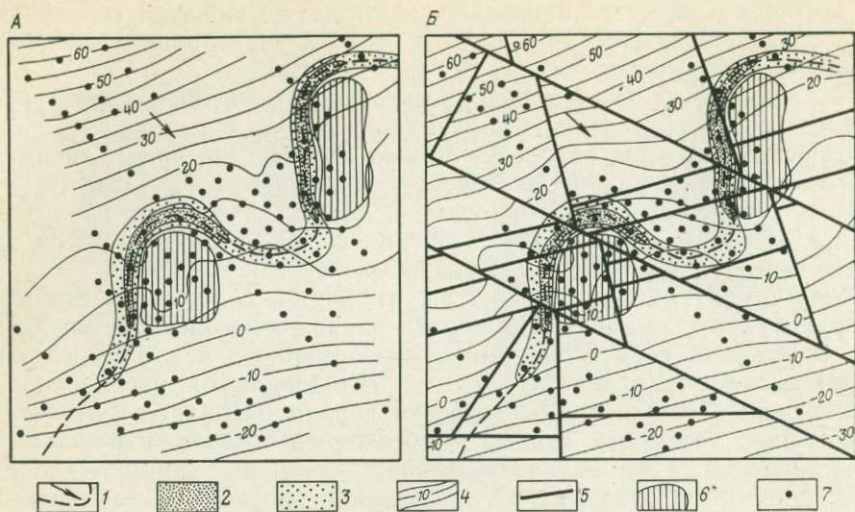


Рис. 30. Позиция уранового оруденения в зависимости от способа построения структурной карты.

А — пликативный вариант, Б — разрывно-пликативный вариант; 1 — линия выклинивания зоны пластового окисления и направление фильтрации подземных вод; участки с урановым орудением, усл. ед.: 2 — богатым, 3 — рядовым; 4 — изогипсы кровли песчаного горизонта; 5 — разрывные нарушения; 6 — тела эпигенетических углекислотных образований в проницаемом горизонте; 7 — скважины

точной. В результате получается разрывно-пликативный вариант карты — структура участка представляет собой совокупность пликативных структур нескольких порядков и осложняющих их разрывных нарушений.

3 этап — определение времени заложения структур.

Для территорий, испытавших постплатформенную тектоническую активизацию, выделяют кон- и постседиментационные нарушения. С этой целью рисунок конседиментационных нарушений сопоставляется со структурной картой. Элементы последней, не проявленные в платформенных осадках, считаются постседиментационными, а проявленные — унаследованными (долгоживущими). Линии нарушений, выраженные только в платформенных осадках, считаются стабилизированными.

4 этап — вынесение дополнительной геологической нагрузки.

Крупномасштабные структурные карты в разрывно-пликативном варианте не только отражают малоамплитудную разрывную тектонику, но и дают более четкую картину пликативных нарушений, позволяют точнее решить некоторые геологические задачи. На рис. 30 для сравнения даны два варианта карты одного и того же участка. Отмечается закономерная приуроченность в плане к определенным структурным узлам битумно-карбонатных образований, которая в совокупности с минералогическими и литологическими данными свидетельствует о трещинной природе растворов, приведших к их фор-

мированию. В свою очередь установление приуроченности богатого роллового оруденения к периферии зон битумно-карбонатного эпигенеза способствует обоснованному поиску участков богатых руд.

Применение отдельных описанных здесь методов возможно для разных целей и на разных стадиях изучения месторождения: от начала поисков (дешифрирование, морфоструктурный анализ) и детальной разведки (данные бурения) до подземной отработки месторождений (данные наблюдений в выработках).

Производительность труда при составлении крупномасштабных карт зависит от навыков в интерпретации топопланов, аэрофотоснимков и буровых разрезов, а также знания морфологии структур осадочного чехла. Составление карты в масштабе 1 : 5000 на территории 10—20 км² занимает около месяца, исключая время изучения керна или горных выработок. Перспективы совершенствования методики связаны с привлечением детальных геофизических и геохимических (особенно газовой съемки) методов, позволяющих увереннее выявлять малоамплитудные нарушения.

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РУД
И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД1. РУДЫ ЭКЗОГЕННЫХ И МЕТАМОРФОГЕННЫХ
УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

1.1. Руды экзогенных и полигенных урановых месторождений

Урановые руды в неметаморфизованных осадочных породах экзогенных месторождений представлены преимущественно тонкодисперсными урановыми минералами, часто ассоциирующими с минералами других элементов — молибдена, селена, железа, ванадия и др. Оруденение локализуется в гравелитах, песчаниках, глинах, углях, карбонатных породах. По минеральному составу наиболее детально изучены собственно эпигенетические месторождения, имеющие большое практическое значение в общем балансе добычи урана.

Эпигенетические новообразования можно разделить на две группы. К первой группе относятся характерные для зоны окисления окислы железа, марганца, селен, минералы шестивалентного урана, ко второй — характерные для зоны восстановления окислы урана, коффинит, сульфиды железа, молибдена, свинца, цинка, селен, ферроселит, радиобарит. Эти группы минералов обладают специфическими особенностями и требуют определенных методических приемов их изучения.

Урановое оруденение концентрируется обычно у контакта серых неокисленных пород с окисленными. Урановые минералы представлены тонкодисперсными окислами урана (регенерированными черными, реже настуром) и коффинитом. В единичных случаях в углях с помощью электронного микроскопа выявлен янтинит. Известны многочисленные находки нингюнта. Как правило, окислы урана встречаются чаще, чем коффинит. На ряде месторождений коффинит отсутствует и лишь в отдельных случаях он является преобладающим минералом.

Урановые минералы распределяются в рудах крайне неравномерно. Характер размещения в песчаниках, углях и в других вмещающих породах чаще всего повторяет текстурный облик последних. Передки вуалевидные пятнистые выделения весьма сложных очертаний в отдельных участках породы, а также мельчайшая вкрапленность. Достаточно крупные скопления настурана, позволяющие диагностировать его оптическим методом, крайне редки. Чаще всего они концентрируются около выделений пирита [5, 8, 9].

Окислы урана и коффинит представлены темно-серыми и черными порошковатыми налетами, землистыми скоплениями, неравномерно распределенными в породе. В инфильтрационных месторождениях минералы урана обычно распространены в наиболее водопроницаемых участках пласта, значительные их скопления приурочены к кон-

тактам водопроницаемых песчаников с линзочками и пропластками глин.

Регенерированные урановые черни в проходящем свете непрозрачны; цвет черный или буровато-черный. Минерал не полируется.

Рентгеноструктурный анализ материала, обогащенного чернью, в одних случаях дает структуру высокодисперсного настурана, а иногда только структуру минералов-примесей. Параметр кристаллической решетки (a_0) колеблется от 0,539 до 0,544 нм. Уран входит в минерал как в четырехвалентной, так и в шестивалентной форме. Чаше содержание UO_3 выше содержания UO_2 [17]. Величина кислородных коэффициентов имеет широкий диапазон колебаний (от 2 до 2,95), что отражает геохимическую обстановку минералообразования. Минерал хорошо растворяется в различных кислотах.

Для черней характерна тесная ассоциация с мелкокристаллическими сульфидами железа, молибдена, а в отдельных участках — с самородным селеном. Внешний вид минерала, сдвиг равновесия в сторону урана, наложенный характер выделений, приуроченность к контакту окисленных и неокисленных пород позволяют относить описываемую разность к регенерированной урановой черни.

Выделения настурана встречаются в наиболее богатых участках руд, как правило, у контакта окисленных и неокисленных пород. Форма их неправильная, зигзагообразная, петельчатая, часто коллоидальная. Цвет минерала в отраженном свете коричневый, отражение колеблется от 5 до 13,94 %, твердость 205—252 (по шкале Мооса 4,3—4,5). Размер элементарной ячейки настурана равен 0,539—0,542 нм, т. е. несколько меньше, чем у черней. Рентгенограмма настурана имеет более четкие дифракционные линии, чем рентгенограмма черней. Кислородные коэффициенты настуранов колеблются в значительных пределах: от 2 до 2,8. При этом в общем величина кислородных коэффициентов у настурана несколько ниже, чем у черней. Взаимоотношения настурана с сульфидами железа (пирит, марказит), показывают, что сульфиды относятся к более ранним выделениям.

Сравнение свойств настурана и регенерированной урановой черни указывает на то, что оба минерала имеют общие свойства: кристаллическую решетку флюоритового типа с элементарной ячейкой a_0 0,539—0,544 нм и кислородные коэффициенты, колеблющиеся в одинаковых пределах. Эти минералы различаются лишь по некоторым физическим свойствам, агрегатному состоянию, характеру выделений и растворимости. Отмечаются несколько меньшие размеры элементарной ячейки и величина кислородного коэффициента у настурана.

Коффинит встречается как в углях, так и в песчаниках, чаще совместно с настураном и дисульфидами железа, иногда с лейкоксенизированным ильменитом. В угле, кроме неправильных выделений, он образует псевдоморфозы по древесине и почковидные образования в ядрах клеток растительной ткани. По отражению коффинит приближается к настурану (около 8 %), обладает темно-бурой окраской и просвечивает в тонких срезах светло-коричневатый или зелено-

вато-бурым цветом. Параметры элементарной ячейки $a_0 = 0,694 \pm \pm 0,024$ нм; $c = 0,631$ нм.

Наряду с урановым оруденением отмечаются молибденовая, селеновая минерализация, сульфиды железа и др.

Молибденовая минерализация в песчаниках инфильтрационных месторождений зон пластового окисления пространственно несколько отделена от основной части уранового оруденения. В угленосных отложениях и на многих экзо- и диагенетических месторождениях [12, 13, 17] молибденовая минерализация совмещена с урановой.

Содержание молибдена в породах колеблется от тысячных долей до десятых долей процента. Наиболее богаты молибденом (до 0,3 %) рыхлые темноокрашенные участки зон пластового окисления в песчаниках, имеющие неправильную, гнездовидную или вытянутую форму (10—15 см) и неравномерно распределенные в породе. Минералы молибдена представлены иордзитом, ильземаннитом (черные пылеватые налеты), в единичных случаях в песчанике присутствует фемолит — сульфид молибдена и железа. В угле под электронным микроскопом установлены дискообразные кристаллы и агрегаты молибденита в ассоциации с окислами урана и пирита.

Селеновая минерализация (γ -селен, ферроселит) в инфильтрационных месторождениях локализуется в приконтактной части замыкания зоны пластового окисления, в одних случаях — в неокисленных и окисленных породах, в других — только в окисленных. Содержание селена в породах колеблется от кларковых до 0,7 %. Низкие содержания характерны для окисленных пород, высокие — для рудных тел, особенно в подзоне разрушающихся руд, где содержание селена в 1,5—2 раза выше, чем в окисленных породах. В ассоциации с минералами урана и молибдена (особенно в угле) встречаются сульфиды различных элементов. Наиболее распространены дисульфиды железа — пирит, марказит, реже — арсенопирит, галенит, сфалерит, халькозин, ковеллин.

Урановые и сопутствующие минералы экзогенных месторождений изучаются с помощью комплекса методов — традиционных (оптический, рентгеноструктурный, спектральный и т. д.) и специфических для тонкодисперсных руд.

Обогащенный концентрат рудных минералов получают путем раскисловывания, оттирки, отмучивания, обработки ультразвуком, отбора минеральных зерен с налетами изучаемого минерала [17]. В результате раскисловывания (гранулометрический анализ) мелкие классы обогащаются ураном в четыре-пять раз, молибденом — в три раза. При отмучивании содержание урана в тонкой взвешенной части повышается примерно в 10 раз (выход фракции $\approx 1,5$ %).

При исследовании окислов урана, сульфидов молибдена и гидроксидов железа в виде порошковатых налетов, обволакивающих зерна обломочных минералов в терригенных породах, применяется ультразвуковая установка периодического действия. Озвучивание производится в ванне, в дно которой вмонтирован магнитоотрижционный преобразователь ПМС-6, работающий на частоте 22 кГц с интенсивностью 3,8 Вт/см² в течение 30 мин непрерывно, а затем 30—40 мин с интервалами в 5 мин.

Рекомендуется следующий порядок работ. Материал в виде пульпы (соотношение твердой фазы и жидкости равно 1:10) обрабатывается в ультразвуковом поле: малые пробы в плоскодонном стакане, погруженном в ванну, большие — непосредственно в ванне. После обработки ультразвуком жидкая фаза пульпы удаляется, а зернистый материал подвергается отмывке. В результате этой операции порода разделяется на мелкий (пленка) и крупный (остаток) классы. В мелкие классы входят тонкозернистые и дисперсные выделения: минералы глин, молибдена, окислы урана, железа. Структура настурана и окислов железа при воздействии ультразвука (10 мин) не нарушается. Метод ультразвука имеет значительные преимущества перед другими методами. С его помощью выделяется тонкая фракция, обогащенная в 2—12 раз исследуемым элементом. В ультразвуковом поле тонкодисперсные минералы дифференцируются, отделяясь от основной части пород в течение различного времени: окислы железа — 5 мин, окислы урана — 10—30 мин, сульфиды молибдена — 35 мин (при диспергировании пород с плотным карбонатным или пиритовым цементом время озвучивания увеличивается до 45 мин). В случае озвучивания молибденсодержащих пород возможно разделение молибденовых минералов на воднорастворимые и сульфидные. Полученные таким образом концентраты используются для различных анализов.

1.2. Руды метаморфогенных урановых месторождений

Урановые руды метаморфогенных месторождений представлены в основном мелкими вкрапленниками и тонкими прожилково-гнездовидными выделениями. Урановые минералы ассоциируют с минералами таких элементов, как молибден, никель, свинец, ванадий, медь, цинк, железо и др. В метаморфизованных месторождениях оруденение локализуется в углисто-кремнистых сланцах, ураноносных конгломератах и гравелитах. Урановая минерализация развивается в цементе и представлена окислами и титанатами урана. Кроме того, в конгломератах часто присутствуют уран- и торийсодержащее углеродистое вещество — тухолит. Последний образует округлые выделения в цементе.

Оруденение метаморфических месторождений приурочено чаще всего к толщам углистых, графитовых и слюдястых сланцев, брекчированных доломитов и других пород. Урановые минералы образуют маломощные прожилки и мелкие вкрапленники и представлены в основном окислами урана. К ультраметаморфическим месторождениям относятся месторождения и рудопроявления урановой формации в пегматитах и метасоматически измененных гранитах, мигматитах и гнейсах (альбититах и альбитизированных породах). Урановая минерализация представлена здесь окислами, силикатами, титанатами, реже карбонатами и фосфатами урана.

В рудах и радиоактивных породах метаморфогенных месторождений установлена урановая и сопутствующая минерализация. В минеральном составе урановых руд и радиоактивных пород всех подклассов метаморфогенных месторождений широко распространены

собственно урановые минералы группы окислов — уранинит, настуран, урановая чернь, реже брёггерит и клеветит. В меньшем количестве развиты силикаты урана — коффинит, ненадкевит, уранофан, бета-уранотил, титанаты урана — браннерит, давидит и фосфаты — отенит и др.

Урансодержащие минералы представлены цирконом, малаконом, циртолитом, апатитом, а торийсодержащие — монацитом, ортитом, ксенотимом и др. Рассмотрим описание урановых минералов одного из метаморфогенных месторождений.

Уранинит образует мелкие кристаллики кубической, реже неправильной формы размером от 0,02 до 1 мм и более. Распределяется в породах неравномерно, часты гнездовидные скопления зерен в мономинеральном кварце. Иногда уранинит развит внутри зерен микроклина по трещинкам зерен биотита и гиперстена. Уранинит часто ассоциирует с брёггеритом, клеветитом, цирконом, циртолитом, апатитом и другими минералами. В железорудных породах он тесно связан с доломитом и образует в нем вкрапленность индивидуализированных кристаллов или скопления кристаллически зернистых масс. Уранинит иногда тяготеет к рудным минералам, нарастает на мартитизированные зерна магнетита, тесно сростается с гематитом. В брекчированных участках уранинит выполняет прожилки, цементирует и обрастает брекчии железорудных минералов. В карбонатизированных породах, магнетит-рибекитовых метасоматитах и альбититах он образует вкрапленники в гранате и альбите, концентрируется вдоль направлений спайности амфиболов, нарастает на кристаллы ненадкевита, выполняет в породе секущие трещинки. Плотность уранинита колеблется от 7,85 до 9,16 кг/м³, микротвердость от 753 до 1976. Отражение ($R=18-20\%$) зависит от степени окисления. Параметр кристаллической решетки меняется от 0,547 до 0,549 нм.

Брёггерит — разновидность уранинита, богатая торием и свинцом, образует кристаллы кубической формы размером 0,2—2 мм. Цвет минерала черный, блеск смоляной, излом занозистый. Микротвердость минерала, измеренная на приборе ПМ-3, составляет 896, плотность 7—9,2 кг/м³.

Брёггерит ассоциирует с уранинитом, циртолитом, цирконом, монацитом, клеветитом, апатитом и сульфидами. Брёггерит, так же как и уранинит, образовался позже циркона, циртолита, монацита и раньше некоторых сульфидов — пирита, молибденита и галенита.

Клеветит (нивенит) — разновидность уранинита, богатая редкими землями. Так же как и аксессуарный уранинит, образует кристаллы кубической формы размером 0,2—0,4 мм, иногда 1—2 мм. Зерна клеветита располагаются внутри и на контакте зерен кварца и полевых шпатов, по трещинкам в биотите. Ассоциирует с уранинитом, циртолитом, апатитом и сульфидами. Цвет минерала черный и буровато-черный. Блеск алмазный до стеклянного, черта темно-бурая. Плотность 7,2 кг/м³, минерал непрозрачный, легко растворяется в серной и азотной кислотах. В отраженном свете цвет серый, внутренние рефлексы отсутствуют. Изотропный, отражение $R=17-19\%$; микротвердость составляет 816—900.

Настуран в основном встречается в прожилках, реже в виде гнездовидных выделений; представлен колломорфными корковыми образованиями и сферолитами. В ряде случаев выделения настурана разбиты серией тонких трещин, выполненных сульфидами, иногда антраксолитом и карбонатами (на месторождениях железорудной формации) и другими минералами. Иногда по настурану образуются псевдоморфозы, силикаты и гидроокислы урана.

Плотность настурана $6-7 \text{ кг/м}^3$, отражение $R=15,5\%$, микротвердость $650-947$. Он ассоциирует с пиритом, халькопиритом, галенитом, силикатами и гидроокислами урана, кварцем и полевыми шпатами. Параметр кристаллической решетки $a_0=5,42-5,39$. Для минерала характерна прямая зависимость абсолютной микротвердости от параметра a_0 . Увеличение параметра кристаллической решетки настурана происходит, как известно, вследствие радиационного нарушения ее структуры или изоморфного вхождения в решетку минерала тория и двухвалентного свинца.

Настуран метаморфогенных месторождений в отличие от настурана экзогенных и полигенных месторождений характеризуется более высокими отражением и микротвердостью, что, видимо, связано с условиями его образования.

Остаточные урановые черни — продукт разрушения уранинита, встречаются реже настурана; представлены теми же формами, что и первичные окислы урана. Часть зерен остаточных урановых черней находится в сростании с пиритом, они также нередко замещаются гидрослюдистыми минералами, хлоритом, гидроокислами железа и гиалитом. Цвет урановых черней черный и серовато-черный, в отраженном свете — серый; твердость и отражение — низкие. Вокруг зерен урановых черней часто видна каемка, состоящая из зеленых хлоритоподобных минералов. Химический состав урановых черней зависит от состава первичного минерала и стадии процесса окисления.

Ургит — аморфные гидроокислы шестивалентного урана красновато-желтого цвета, замещающие гидронастуран (продукт гидратации настурана). Блеск — стеклянный, излом раковистый. Микротвердость 250 ; плотность от $3,9$ до $4,2 \text{ кг/м}^3$. В проходящем свете цвет от лимонно-желтого до желтовато-бурого. Минерал двуосный; показатели преломления: $N_{g_1}=1,669-1,680$, $N_p=1,647-1,657$. В зависимости от количества воды в минерале показатели преломления изменяются в пределах $1,656-1,693$, иногда достигают $1,705$.

Коффинит встречается преимущественно в виде единичных кристаллов, а также образует прожилковидные выделения и скопления зерен призматического и столбчатого габитуса. Ассоциирует с настураном и сульфидами железа. Макроскопически коффинит черный, излом неровный. Микротвердость варьирует от 250 до 620 . Исследования В. Н. Поляковой показали, что коффинит приурочен в основном к участкам развития урансодержащих лейкоксенизированных продуктов разрушения браннерита.

Ненадкевит образует тонкие микропрожилки и развивается в основном по гидронастурану. Имеющиеся в настоящее время в

литературе рентгенографические характеристики ненадкевита позволяют выделить три группы минералов. К первой группе относится кристаллическая разность, отличающаяся темно-коричневой, оранжевой и желтой окраской и близка по структуре к болтвудиту или казолиту. Вторая группа представлена двумя — темно-коричневыми и желтой — разностями, несколько различающимися по рентгенографическим данным и по структуре, близкими к хеттониту. Третья группа — рентгеноаморфная черная разновидность. Показатель преломления ненадкевита 1,767. Все его разновидности легко растворяются в кислотах. В зоне окисления месторождений они встречаются в ассоциации с гидроокислами железа и окислами урана.

Уранофан характеризуется игольчатой и призматической формами кристаллов, часто сгруппированных в радиально-лучистые и тонковолокнистые агрегаты. Цвет минерала лимонно-желтый, блеск стеклянный и шелковистый. Плотность 4 кг/м³. Микротвердость 79,5. В ультрафиолетовых лучах люминесцирует грязно-желтовато-зеленоватым цветом. Показатель преломления $N_{g_1} = 1,670$, $N_{p_1} = 1,648$. Уранофан — широко распространенный минерал зоны окисления.

Бета-уранотил (полиморфная разновидность уранофана) образует псевдоморфозы по гидроокислам урана и игольчатые, радиально-лучистые агрегаты лимонно-желтого и оранжево-желтого цвета. Блеск стеклянный. Плотность 3,95—4,05 кг/м³. Люминесценция очень слабая грязно-желтовато-зеленая. Минерал двуосный, отрицательный. Показатель преломления N_{g_1} изменяется от 1,685 до 1,700, N_{p_1} от 1,655 до 1,678. Плеохроизм сильный.

Браннерит встречается редко и в незначительных количествах. В альбититах он ассоциирует с другими минералами урана и продуктами его изменения. Образует выделения неправильной формы или мелкие кристаллы пластинчатой формы буроватой окраски; встречается также в метамиктном рентгеноаморфном состоянии. В проходящем свете имеет буроватую окраску, в отраженном — белую с едва заметным розоватым оттенком. Твердость минерала от 4,5 до 7. Плотность 5,5—5,6 кг/м³. Отражение $R = 15—16\%$. Показатели преломления слабоизмененных анизотропных кристаллов браннерита, $N_{g_1} = 2,3$, $N_{p_1} = 2,28$.

Давидит — титанат железа, содержащий редкие земли и уран. В рудах и радиоактивных породах встречается редко, образует вкрапленность зерен размером до нескольких миллиметров. Иногда давидит наблюдается в прожилковидных выделениях в ассоциации с темноцветными минералами и карбонатами.

Фосфаты урана в рудах встречаются редко, в основном в метасоматически измененных гранитах, и представлены отенитом в виде тонкотаблитчатых и слюдоподобных кристаллов зеленовато-желтого цвета. В урановых рудах метаморфогенных месторождений отмечена сопутствующая минерализация — минералы молибдена, цинка, ванадия, а также сульфиды и окислы железа и др.

При диагностике урановых и других рудных минералов метаморфогенных месторождений под микроскопом в отраженном свете применяется комплекс методов, с помощью которых изучаются их физи-

ческие и химические свойства. Физические свойства рудных минералов подразделяются на две группы: 1) оптические — цвет, отражение, двуотражение, эффект анизотропии, внутренние рефлексы, поляризационные фигуры; 2) собственно физические — твердость, плотность, кристалломорфные особенности. Химические свойства рудного минерала исследуются путем диагностического и структурного травления и качественного микрохимического анализа. Диагностика начинается с определения оптических и физических свойств, главные из которых — отражение, твердость, показатель преломления.

Отражение рудных минералов исследуется с помощью однолучевых фотометров — ФМЭ и ПООС-1. Установка ПООС-1 предназначена для определения отражения микрокомпонентов различных минералогических и других объектов в монохроматическом свете в иммерсионной или воздушной среде. Монохроматизация света производится с помощью дифракционной решетки.

Определение отражения при помощи селенового фотоэлемента основано на получении изображения измеряемого участка шлифа на светочувствительном слое фотоэлемента и измерении силы возбуждаемого при этом фототока. Для измерения отражения R посредством фотоэлемента необходимо иметь обычный рудный микроскоп, лучше МИН-6, снабженный фотокамерой, чувствительный гальванометр и селеновый фотоэлемент. Последний помещается в фотокамеру микроскопа вместо матового стекла. Световой поток, отраженный от полированной поверхности исследуемого участка шлифа, при помощи механического выключателя направляется на фотоэлемент, в котором возбуждает фототок. Сила фототока пропорциональна отраженному световому потоку и может быть измерена по отклонению индекса от нулевого положения отсчетной шкалы гальванометра, включенного в цепь фотоэлемента. Измерение величины R сводится к сравнению сил двух фототоков, развиваемых в фотоэлементе при падении на него света, отраженного от полированной поверхности исследуемого минерала и минерала-эталона с известным значением R . Отношение отсчетов по шкале гальванометра, умноженное на параметр R минерала-эталона, соответствует значению отражательной способности изучаемого минерала. Для измерения R этим методом необходим стабильный режим горения лампочки в осветителе микроскопа. Точность измерения от ± 1 до $\pm 1,5$ %. Количественное определение отражения и дисперсии отражения осуществляется путем непосредственного сравнения исследуемого минерала с соответствующими эталонными минералами или измерением фототока, вызванного светом, отраженным от исследуемого и эталонного объектов.

Отражение микровключений измеряется в иммерсии. Применение монохроматического света позволяет избирательно измерять отражение в интервале длин волн от 400 до 700 мкм и устанавливать дисперсию этого параметра, т. е. количественно характеризовать цвет и оттенок минерала в отраженном свете. На отражение минералов влияют их шлифовка и полировка.

Для изучения микротвердости применяются различные модели микротвердомеров, например микротвердомер ПМТ-3. Устройство этого прибора и методика работы описаны в работах М. М. Хрущева,

С. И. Лебедевой и Г. А. Ильинского. В приборе ПМТ-3 используется четырехгранная алмазная пирамида с углом 136° . Твердость минералов определяется методом вдавливания алмазной пирамиды и вычисляется по формуле $H = P \cdot 1,854 / (A \cdot C)^2$, где H — твердость; P — давление, Па; 1,854 — модуль; A — число делений на шкале окуляр-микрометра; C — цена деления окуляр-микрометра, мм. При определении микротвердости алмазная пирамида под нагрузкой погружается в зерно минерала и выдерживается в таком положении в течении некоторого времени. Отпечаток пирамиды измеряют и по величине диагонали вычисляют микротвердость при данной нагрузке. Измеряют минимальные и максимальные величины микротвердости, а затем вычисляют средние. Имеются таблицы, специально составленные для определения микротвердости по нагрузке и длине диагонали в микрометрах. Метод микровдавливания применяется для диагностики минералов, особенно микровключений, и выявления генетических особенностей одного и того же минерала из различных типов месторождений; при этом данные по микротвердости используются в качестве типоморфного признака. Кроме того, с помощью метода микротвердости можно исследовать, например, такие детали строения микрокристаллов, как микроразнональность, анизотропия и др.

Для урановых минералов определение показателя преломления N в иммерсии не имеет специфических особенностей и проводится широко применяемым в минералогии и петрографии методом Бекке и фокального экранирования.

2. РАДИОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время к радиографическим методам относятся: радиография штуфов; микрорадиография аншлифов и непокрытых шлифов; осколковая радиография (f -радиография), основанная на регистрации и учете количества ядер урана, возникающих при их спонтанном или вынужденном (индуцированном) делении.

2.1. Радиография штуфов, микрорадиография аншлифов и шлифов

Радиография штуфов позволяет изучать размещение радиоактивных минералов в рудоносных породах. При исследовании экзогенных и метаморфогенных месторождений, руды которых часто представлены тонкодисперсными минеральными разностями темного цвета, трудно отличимыми от вмещающих пород (ураноносных углей и углеродистых сланцев), метод радиографии штуфов дает возможность выявить их текстурный облик [8, 9]. Для многих экзогенных и, в частности, эпигенетических месторождений, залегающих в обломочных осадочных породах, с помощью радиографии штуфов устанавливают сложные, часто очень прихотливые формы размещения рудного вещества.

Для получения радиографий образцы пород предварительно пришлифовывают в нужной ориентировке, обычно перпендикулярной

слонстости (или сланцеватости). В темном помещении их раскладывают гладкой поверхностью на рентген-безэкранный пленку на срок от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от содержания в образцах радиоактивных элементов. Экспозиция подбирается опытным путем. Для тонковкрапленных и дисперсных руд при среднем содержании урана $\sim 0,5\%$ и выше оптимальная экспозиция — одни — трое суток. Наиболее удачная экспозиция при содержании урана, близком к первым десятым долям процента, — от шести до девяти суток, а при содержании $0,00 n\%$ — до 20 суток.

При радиографии образцов с резко контрастным содержанием урана в разных их частях, возникают существенные трудности. Так, при значительных скоплениях урановых черней или смолки достаточная экспозиция в два-три часа, а для выявления радиоактивности общего фона требуется экспозиция в несколько суток. Подобрать в этих случаях какую-то среднюю экспозицию практически невозможно. Приходится экспонировать отдельно различные части контрастных штуфов.

При низком содержании урана ($0,0 n\%$) радиографии можно получить с помощью усиливающих рентгеновских экранов, которые прокладываются между образцом и рентгеновской пленкой. Эти экраны представляют собой пленку из светосостава вольфрамата кальция (CaWO_4), издающего при воздействии α -лучей сине-фиолетовое свечение, которое дополнительно действует на светочувствительный слой рентгеновской пленки. Применение усиливающего экрана позволяет в четыре-пять раз сократить время экспозиции или с прежней экспозицией получать радиографии образцов с более низким содержанием урана.

Засветка образцов, лежащих на рентгеновской пленке перед ее проявлением в течение 1 мин, оставляет на ней общий контур образца, что облегчает сопоставление последнего с радиографией.

При проявлении рентгеновских пленок (или обычных фотопластинок) проявитель воздействует на участки фотоземли, содержащей галогениды серебра, через которые проникли α -, β - и γ -лучи; при этом выделяется дисперсное металлическое серебро. При последующем фиксировании и промывке пленки с участков фотоземли, не находившихся под воздействием радиоактивного излучения, галогениды серебра удаляются. С отфиксированных пленок делают контактные отпечатки на бумаге, которые и сравнивают с фотографиями образцов (рис. 31).

Микрорадиографии анилинов и непокрытых шлифов выполняются на специальных толстослойных пластинках (или пленках) с мелкозернистой эмульсией светочувствительного слоя. Они позволяют воспроизводить мельчайшие детали размещения рудного вещества. Толстослойные фотоматериалы бывают разных видов, чувствительные как к α -, так и к β -излучениям. Эмульсии без твердой основы в форме полос мягкого или твердого геля удобны для получения микрорадиографий рыхлых песков, алевритов, илов, шлифов и других зернистых препаратов.

Метод микрорадиографий с помощью толстослойных пластинок с высокой чувствительностью к α -частицам позволяет: выявить коли-

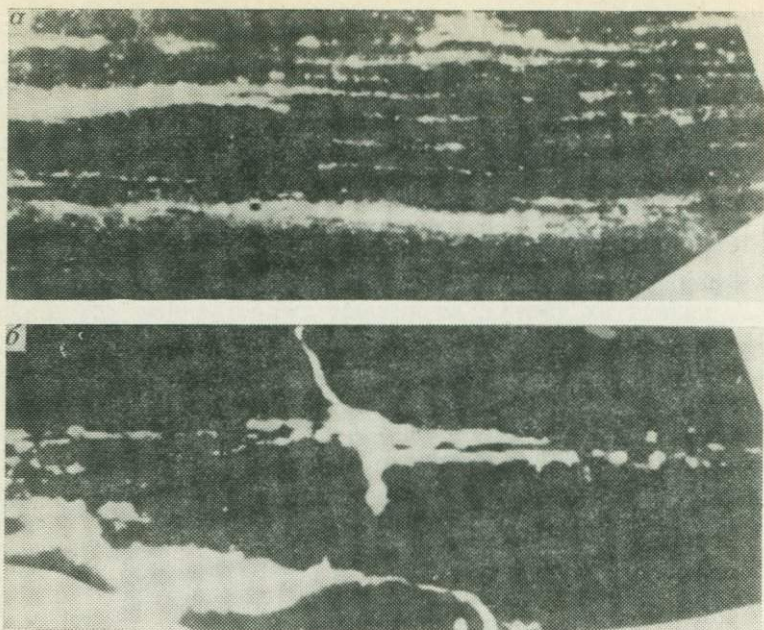


Рис. 31. Радиографии ураноносных углей.

Концентрации урана: *а* — седиментационно-диагенетические послойные, *б* — со следами перераспределения по трещинам

чественную сторону радиоактивности путем подсчета α -треков на единицу площади в единицу времени излучения; установить источник и природу радиоактивного излучения на основе разницы между максимальными длинами пробегов α -частиц для элементов ряда урана — актиния и тория.

Для получения микрорадиографий используются обычные (толщиной 0,03 мм) непокрытые шлифы. Они размещаются на чувствительной к α -лучам толстослойной пластинке размером 9×12. Удобны в работе специальные кассеты, в которых обеспечивается плотное, равномерное прилегание шлифа к фотоэмульсионному слою и исключается возможность скольжения шлифа по эмульсии во время экспонирования (рис. 32). С помощью открывающейся шторки этой кассеты можно высветить номер шлифа для последующей идентификации с радиографией.

Время экспозиции колеблется от нескольких минут до нескольких суток и зависит от чувствительности эмульсии пластинок (типа А-2, Я-2, К-4, Т-1 и др.) и интенсивности потока α -частиц от источника радиоактивного распада. Так, например, экспозиция микрорадиографии шлифа со значительными выделениями уранинита 1—2 мин, а при рассеянном содержании уранинита в богатой руде 10—20 мин. Для получения микрорадиографий шлифов, в которых уран находится в тонкодисперсном состоянии, продолжительность экспозиции возрастает до нескольких суток. Затем фотопластинка проявляется и

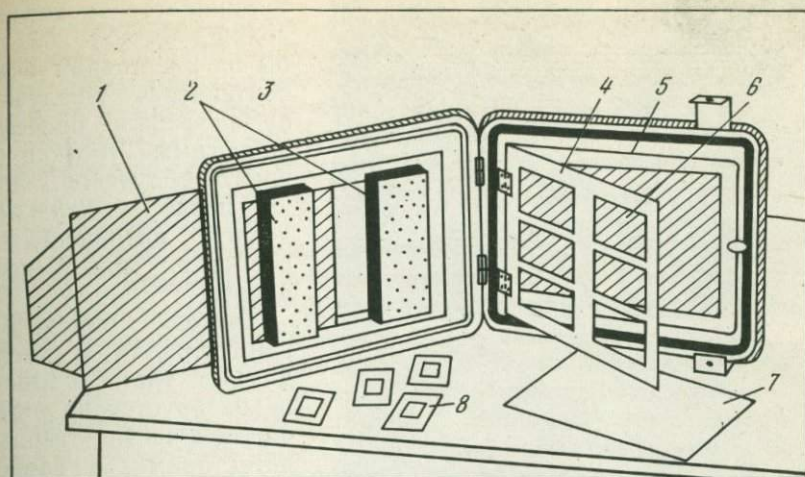


Рис. 32. Кассета для экспонирования микрорадиографий шлифов.

1 — шторка, позволяющая высвечивать номера шлифов на фотопластинке; 2 — полоски пористой резины, равномерно прижимающие экспонирующую часть шлифа; 3 — крышка кассеты; 4 — рамка; 5 — основание кассеты с углублением для фотопластинки; 6 — окна для шлифов; 7 — фотопластинка; 8 — шлифы

под микроскопом совмещаются шлиф и его радиография. Исследования проводятся при увеличениях от 30 до 720. Шлиф и соответствующую ему микрорадиографию можно сфотографировать при одинаковом увеличении и получить соответственно микрофотографию и микрорадиографию на бумаге (рис. 33), позволяющие видеть детали строения руды.

Методом микрорадиографии шлифов можно получить изображения частиц урановых минералов размером 0,01 мм при содержаниях урана не ниже 0,1 %. Аналогичны возможности получения микрорадиографий и при работе с аншлифами.

2.2. Методы изучения пород и минералов с помощью осколковой радиографии (f -радиографии)

Данный метод применительно к минералам и горным породам разработан в нашей стране И. Г. Берзиной, М. Ю. Гурвичем, А. Н. Комаровым, Ю. А. Шуколюковым и др. Метод основан на способности атомов ^{235}U к делению под воздействием тепловых нейтронов в атомном реакторе.

При облучении в вертикальных каналах реактора наряду с тепловыми нейтронами присутствуют и быстрые. Мешающим элементом может быть торий, если его содержание на три или более порядка выше, чем урана. В процессе работ необходимо соблюдать соответствующие правила техники безопасности, предусмотренные при исследовании радиоактивных веществ и источников ионизирующих излучений. Облученные образцы принимаются группой дозиметрического контроля учреждений, производящих исследования. После облучения образцы с мишенями хранятся в свинцовом контейнере,

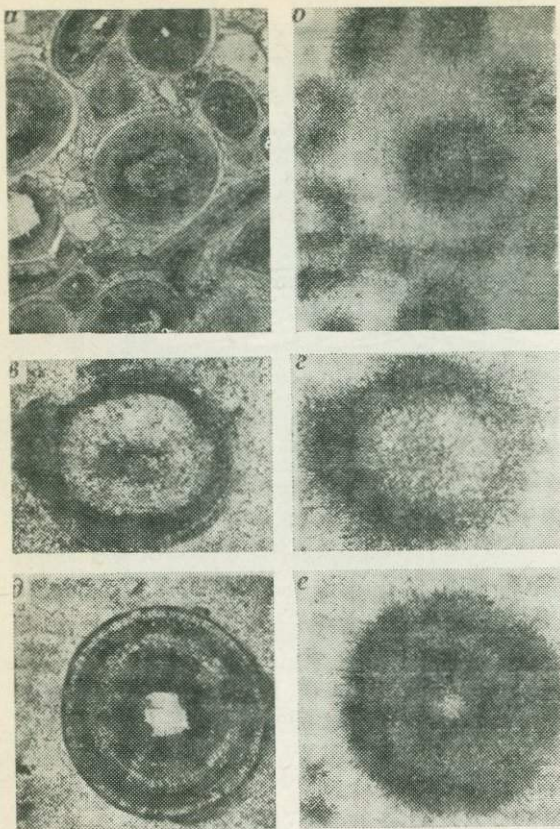


Рис. 33. Ураноносные оолитовые известняки.
 (а, в, д) — микрофотографии; (б, г, е) — микрорадиографии; видны диагенетические скопления урана по концентрам оолитов и более поздние следы растворения и расплющивания рудных оолитов (а, б); $\times 60$ — а, б и 180 — в, г, д, е

Метод осколковой радиографии позволяет выявить пространственное распределение урана в горных породах и минералах, а также отделить наложенный уран от урана, попавшего в породу при ее возникновении. По трекам спонтанного деления возможно изучение урана, существовавшего в минерале в прошлом (рис. 34), по трекам индуцированного деления — урана, существующего в настоящий момент. По характеру статистических кривых можно определить уран, вошедший в минерал в процессе кристаллизации, и наложенный уран, а также установить присутствие урана, связанного с другими минералами.

Содержания урана C рассчитываются по формуле

$$C = \frac{2}{7} \cdot 10^4 \sqrt{\frac{\rho m_i}{A \rho_i}}$$

толщина стенок которого должна быть такой, чтобы на расстоянии 1 м от контейнера γ -излучения не превышали предельно допустимый уровень внешнего облучения. Только после спада наведенной активности образцов их можно исследовать.

Метод определения концентрации и распределения урана в минерале базируется на регистрации α -частиц твердыми детекторами, в качестве которых используются лавсан, синтетическая слюда или стекло, с последующим выявлением в них треков. Для метода осколковой радиографии по сравнению с другими методами характерна значительно большая чувствительность (от 1 до 10^{-10} г/г) при точности 10—20%. Химический, радиографический и люминесцентный методы имеют чувствительность не более 10^{-5} г/г и характеризуют среднее значение элемента на единицу площади или объема.

где ρ — плотность следов от осколков деления урана на детекторе, число треков на 1 см^2 ; \bar{A} — средняя атомная масса анализируемого вещества, г; m_i — масса специально подготовленных урановых мишеней, г; ρ_i — плотность следов от осколков деления на прилегающих к мишеням детекторах, число треков на 1 см^2 .

Отношение ρ_i/m_i зависит от величины нейтронных потоков. Величина пробега осколка деления в данном образце выражена через среднюю атомную массу вещества, определяемую на основании химического или минералогического анализа породы. Погрешности слагаются из погрешностей определения нейтронных потоков (7%), подсчета величины \bar{A} (2—10%) и статистической погрешности определения плотности ρ . Последняя определяется числом подсчитанных треков и характером распределения урана в исследуемом объекте, т. е. дисперсией урана в образце.

При содержании урана до 10^{-10} г/г в качестве детектора рекомендуется применять лавсан, при более низких содержаниях — синтетическую слюду с меньшей концентрацией урана, чем в исследуемом образце. При изучении распределения урана в горных породах и минералах чаще пользуются лавсаном.

Исследование пород методом осколковой радиографии проводится в несколько этапов.

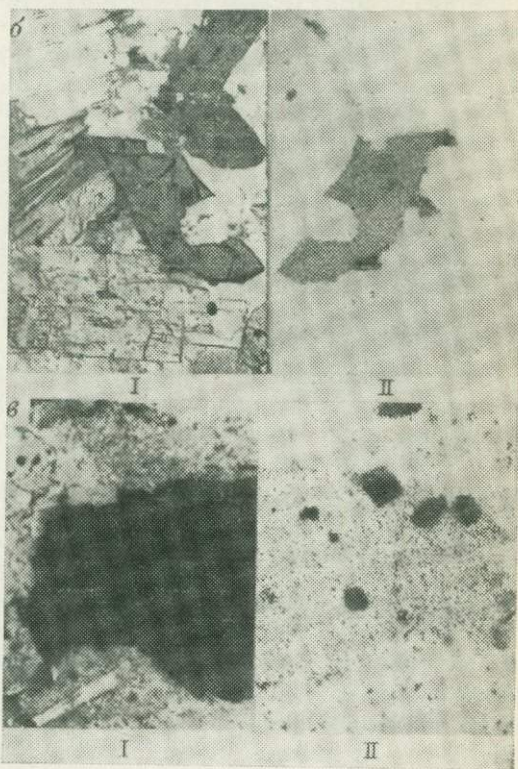
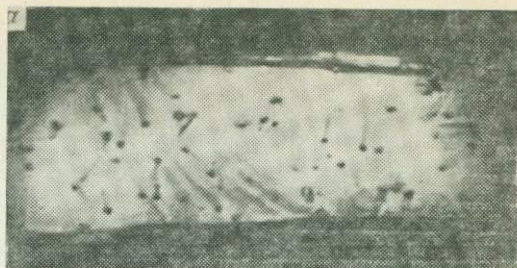


Рис. 34. Распределение урана в различных минералах, выявленное по следам от осколков спонтанного деления:

a — на гранях призмы кристаллов апатита ($\times 50$), *б* — в сфене и замещающем его лейкоксене ($\times 20$), *в* — в ильмените, содержащем включения зерен циркония; I — микрофото шлифа в проходящем свете, II — микрофото лавсана этого участка шлифа (изображение зеркальное)

1. Шлифованные пластинки горных пород или минералов в контакте с детекторами упаковываются в фольгу и помещаются в блок-контейнер, который облучается в атомном реакторе тепловыми нейтронами, после чего из них изготавливают петрографические шлифы. Пластинки наклеиваются на предметное стекло полированной стороной, которая была в контакте с детектором.

2. Для определения содержания урана в мелкокристаллических или стекловатых породах основного и ультраосновного состава, содержание урана в которых очень низкое, применяются прессованные таблетки. С этой целью отквартованную раздробленную породу или минерал растирают в агатовой ступке и просеивают через сито 200 меш. Полученный порошок прессуют в таблетки при помощи гидравлического пресса при давлении 9,81 МПа в течение 1—3 с. Для этого в специально приготовленную прессформу засыпают 2 г порошка, предварительно перемешанного со связующей средой, состоящей из этилового спирта, в котором растворен клей БФ-2 или БФ-6 (5 капель клея на 50 г этилового спирта). Перемешивание производят на часовом стекле стеклянной палочкой. Для приготовления таблетки требуется одна капля связующего раствора. Затем таблетки пинцетом помещают в специальную кассету из плексигласа толщиной 2—4 мм, четыре гнезда в которой предварительно смазаны клеем БФ для фиксации положения.

3. При определении концентрации урана и изучения его распределения в пределах отдельных зерен, преимущественно акцессорных минералов с относительно высоким содержанием элемента ($0, n - 0,00 n \%$), изготавливают минеральные плашки. С этой целью на предметное стекло наносится слой вазелина, на который укладываются под бинокулярной лупой несколько рядов акцессорных минералов. Из обычной писчей бумаги склеивается кольцо диаметром около 1,5 см, которое накладывается на предметное стекло таким образом, чтобы уложенные на нем минералы находились в центре, затем кольцо засыпается порошком протакрила, который заливается (из капельницы) соответствующей жидкостью. После затвердевания плашки снимаются со стекла и выравнивается их верхняя поверхность. Нижняя поверхность, где находятся исследуемые минералы, полируется наиболее тонкими абразивными порошками и алмазной пастой для того, чтобы все зерна были вскрыты. Следует отметить, однако, что минеральные плашки из протакрила не выдерживают высокой температуры и интегральных потоков более 10^{15} нейтрон/см².

Прессованные таблетки и минеральные плашки, приготовленные для облучения, упаковываются так же, как шлифованные пластинки. Наряду с этими препаратами в колонку с исследуемыми объектами помещаются, на разных уровнях, несколько мишеней с известным содержанием урана. Мишени изготавливаются из эталонированных урановых растворов, что позволяет определять интенсивность нейтронного потока [4]. Следует отметить, что приготовление препаратов требует аккуратности, частой промывки для удаления абразивов сначала водой, а затем спиртом.

Рекомендуемые интегральные нейтронные потоки в зависимости от предполагаемого содержания урана в пробах

Предполагаемая концентрация, U, %	Источник излучения	Интегральный нейтронный поток, нейтрон/см ²	Масса U на мишенях, %	Концентрация эталонных растворов, г/г
10	Ампульный источник	10 ¹⁰ 10 ¹¹	10 ⁻⁶ 10 ⁻⁷	10 ⁻⁴ 10 ⁻⁵
10 ⁻¹	Генератор нейтронов средней мощности	10 ¹¹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵
10 ⁻²	Реактор средней мощности	10 ¹²	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶
10 ⁻³	То же	10 ⁻¹³	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷
10 ⁻⁴	"	10 ¹⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁸
10 ⁻⁵	"	10 ¹⁵	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹
10 ⁻⁶ —10 ⁻⁸	"	10 ¹⁶	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰

Для выявления треков после облучения в атомном реакторе лавсаны отделяются от препаратов и протравляются 40 %-ной КОН при 60 °С в течение 20—30 мин. После этого под микроскопом сопоставляют распределение урана на лавсанах с соответствующими участками шлифа, изготовленного из исследуемых препаратов.

В табл. 4 приведены рекомендуемые И. Г. Берзиной источники излучения и интегральные потоки для получения 100 треков/см² ($\Delta \approx 10\%$) при облучении тепловыми нейтронами образцов, содержащих различные концентрации урана.

Метод осколковой радиографии используется для решения ряда геологических задач. Рассмотрим два направления применения этого метода.

1. Определение абсолютного возраста пород по трекам спонтанного и индуцированного деления урана

Используются два способа. Один основывается на определении числа треков спонтанного деления ²³⁸U, при котором возраст рассчитывается по формуле

$$t = \frac{2,3}{\lambda_n} \lg \left[\frac{N \lambda_n}{U \lambda_c} + 1 \right],$$

где t — абсолютный возраст; N — число треков; λ_n и λ_c — соответственно константы скорости индуцированного распада и спонтанного деления урана; U — известная концентрация атомов урана в данном минерале, определенная химическим методом или по трекам осколков индуцированного деления ²³⁵U после облучения в потоке тепловых нейтронов в реакторе.

Второй способ основан на определении соотношения количества треков спонтанного и индуцированного деления треков и детально рассмотрен в работе К. Нейсер.

В СССР И. Г. Берзиной, Ю. А. Шуколюковым и др. определение возраста пород методом треков проводилось по апатиту, сфену, цир-

кону, гранату, монациту, слюдам, санидину, а также вулканическому стеклу.

Многие исследователи пришли к выводу, что в ряде случаев получаются ошибочные результаты, связанные главным образом с «отжигом» треков в течение времени существования пород. В этом случае определяется не возраст пород, а возраст метаморфических процессов, приведших к «отжигу». А. Н. Комаров, Е. Мерк и др., изучив отжиг треков при высоких температурах, составили калибровочные кривые, по которым уточняется возраст. Удовлетворительные результаты получают при определении возраста молодых стекол, которые не испытывали последующего метаморфизма. Г. Н. Флеров и И. Г. Берзина считают, что для определения абсолютного возраста пород по трекам необходим ряд условий: уран, находящийся в минерале, должен быть захвачен кристаллической решеткой во время его образования; чтобы миграция урана в окружающей среде заметно не влияла на концентрацию этого элемента в минерале; необходимо чтобы в течение геологического времени отсутствовали высокотемпературные воздействия на минерал; изотопные соотношения ^{235}U и ^{238}U не были постоянными. Эти ограничения привели к заключению, что данный метод можно использовать в основном при анализе молодых пород. Полученные данные необходимо сопоставлять с результатами других методов.

2. Определение распределения и концентрации урана в минералах и породах

Метод осколковой радиографии позволяет наиболее точно выявить картину распределения урана как в отдельных зернах минералов, так и в породах. Поэтому четко выделяется уран, сингенетичный включающим его минералам и наложенный. В настоящее время таким образом изучены многие породообразующие и акцессорные минералы, что имеет большое значение при решении вопроса о благоприятных источниках сноса для экзогенных месторождений.

На рис. 34, б, в показано распределение урана в сфене и ильмените. В сфене наряду с равномерным распределением урана наблюдаются обогащенные участки, обусловленные наличием лейкоксена. В ильмените отмечаются включения зерен циркона, содержащих значительно большее количество урана. На рис. 35, а показаны различные типы распределения урана в зернах акцессорных цирконов; на рис. 35, б — распределение урана в зернах ильменита; четко виден наложенный уран, связанный с замещением ильменита лейкоксеном в виде прожилок, почек и неправильных участков.

Возможно и количественное определение урана в минералах при высокой плотности треков. Соответствующая методика описана Е. В. Шатагиной и С. М. Кравченко. Один анализ при удовлетворительных условиях наблюдения можно выполнить за 20—30 мин.

Изучение пространственного распределения урана в изверженных горных породах методом осколковой радиографии позволяет судить о его поведении в процессе кристаллизации магмы. Чувствительность метода столь высока, что исследованиям доступны все типы

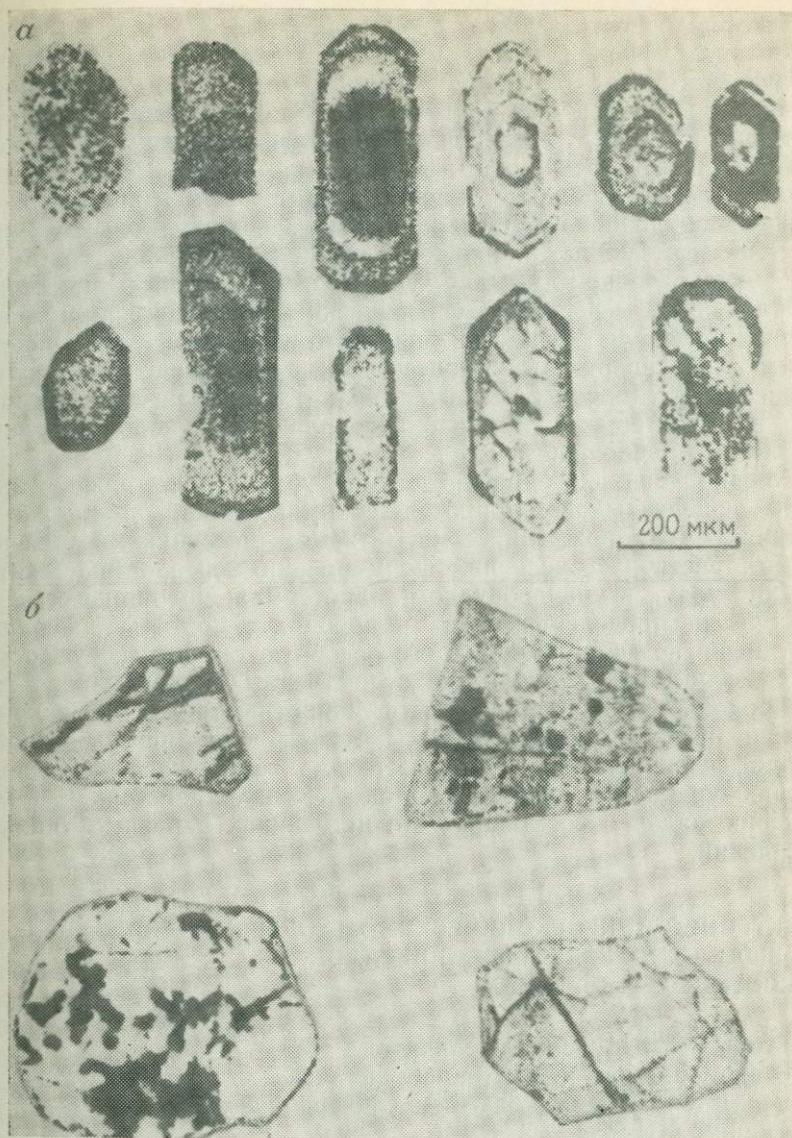


Рис. 35. Распределение урана в зернах цирконов (а, $\times 50$) и ильменитов (б, $\times 20$).
Микрофото лавсанов

горных пород вплоть до ультраосновных, где содержание урана ничтожно.

Значительные вариации содержаний урана в отдельных типах пород и слагающих их минералах большинство исследователей связывают с постмагматическими изменениями пород и с режимом магматической кристаллизации; концентрация урана обычно коррели-

руется со щелочностью пород. В вулканических стеклах и обсидиане уран распределен равномерно, в ходе кристаллизации он обогащает основную массу, а на заключительных этапах — интерстиционные участки пород. Вторичные процессы в различной мере изменяют валовые концентрации и характер первичного размещения урана.

В 1973 г. И. Г. Берзина, О. П. Елисеева, Д. П. Попенко сделали попытку подсчитать баланс урана в гранитах. Оказалось, что неизменные породообразующие минералы содержат лишь 3 % урана, в частично измененных породообразующих минералах количество урана возрастает до 15 %; 50 % урана сосредоточено в акцессорных минералах, 35 % — в субмикроскопических включениях и межзерновых швах. Выявлена огромная роль автometасоматических, постмагматических и гипергенных процессов в перераспределении урана и сорбции урана гидроокислами железа и титана. Эти закономерности общие и характерны для полнокристаллических пород различной кислотности и щелочности.

Изучение локального распределения урана имеет важное значение для решения многих вопросов геохимии урана, например о связи урановых месторождений с магматизмом, источниках урана в рудоносных растворах, условиях формирования ореолов рассеяния и поведения урана в урановорудном гидротермальном процессе.

Анализ распределения урана в породах с помощью осколковой радиографии позволил выявить его основную геохимическую особенность — неспособность входить в существенных количествах в главные породообразующие минералы и, напротив, тенденцию к концентрации в акцессорных минералах, в межзерновых швах и основных массах эффузивных пород. Этот метод дал возможность проследить миграцию урана при различных геологических процессах и подойти к решению задач о возможных его источниках в разных типах месторождений.

3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ ВЫДЕЛЕНИЯ УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ И ИХ СООТНОШЕНИЙ В РУДАХ

3.1. Методы приготовления препаратов неконсолидированных объектов при анализе образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

В настоящее время все большую роль в общем объеме добычи урана стали играть руды, приуроченные к породам осадочного чехла — пескам, рыхлым песчаникам, углям и углистым сланцам. Промышленные скопления урана известны в твердых или полужидких вязких битумах. При исследовании таких неконсолидированных или слабоконсолидированных объектов к основным задачам относятся: получение информации с форме нахождения полезного компонента (минеральной, элементарной) и его взаимосвязи с матрицей минерала-хозяина, породы и руды; выяснение парагенетической ассоциа-

ции; определение первичности или вторичности рудных компонентов по отношению к матрице минерала и др.

При решении этих задач электронная микроскопия играет главенствующую роль [11, 34]. Вместе с тем ее применение предъявляет особые требования к методам приготовления препаратов. Использовать суспензии не всегда возможно, так как часто происходит потеря информации — устанавливаются присутствующие фазы, но не удается выяснить их парагенные ассоциации и взаимоотношения. В отдельных случаях пропускаются такие минеральные фазы, количество которых очень мало (десятые и сотые доли процента), или фиксируются фазы, возникающие при дезагрегации вещества.

Прямое репликование неконсолидированных образцов не дало положительных результатов, так как при отделении реплики от поверхности происходит обильное извлечение на реплику вещества объекта, вуалирующего рельеф, выявленный с помощью отпечатка. Частицы вещества, как правило, непрозрачны для электронов ввиду значительной толщины, что в свою очередь затрудняет исследование их с помощью аналитических методов (микродифракции, микронзондового анализа). Избавиться от обильной экстракции иногда можно путем селективного растворения отдельных фаз (например, гидроксидов железа) или, если экстракция мономинеральная, путем выщелачивания кислотами и щелочами. При такой операции часто разрушается сама реплика, а неразрушенные участки загрязняются продуктами химической реакции. Поэтому режим травления (концентрация кислоты, температура, время растворения, объем растворителя) подбирается в каждом отдельном случае индивидуально. Следует отметить, что иногда при полиминеральности извлеченных частиц на реплику выбрать оптимальный режим растворения невозможно.

Использовать метод двуступенчатого репликования для исследования неконсолидированных образований не всегда желательно, так как в этом случае возникают трудности при интерпретации электронно-микроскопических снимков. На них всегда присутствуют артефакты, обусловленные многими причинами: неравномерным прижиманием размягченной поверхности репликатора к объекту и высыханием растворителя, смещением частиц породы и минерала при получении слепка. Все артефакты учесть трудно, тем не менее метод двуступенчатых реплик до сих пор применяют. Без поправок этот метод можно использовать только для микродифракционных исследований извлеченных на реплику тонких частичек, интерпретировать же морфологическое строение объекта не всегда корректно. Интерпретация полученных таким путем электронно-микроскопических снимков в начале 70-х годов привела к тому, что появились работы, в которых обосновывалось полимерное строение многих минералов, что оказалось неверным. Глобулярные и фибриллярные структуры, выявленные таким путем, оказались структурами репликатора.

Наиболее приемлемый способ приготовления препаратов для исследования таких объектов в просвечивающей электронной микроскопии — предварительная фиксация объекта перед нанесением реплики. Методика такой фиксации была разработана для исследования

рыхлых бокситовых руд. Перед тем, как провести репликование, объект фиксируют с помощью канифоли. Выбор канифоли вызван тем, что канифоль бесструктурна; раствор канифоли и ксилола обладает хорошей смачиваемостью стенок межблочных границ, дает малую усадку при высыхании, хорошо цементирует образец. При фиксации размер образца, концентрация раствора канифоли в ксилоле и время проварки подбираются экспериментально в каждом отдельном случае, причем чем больше размер пор образца, тем выше концентрация раствора, и наоборот, чем меньше поры, тем меньше должны быть размер кусочка исследуемого объекта и концентрация раствора. Так, например, кусочки бокситов КМА размером 5×5 мм проваривались в растворе 95 %-ной канифоли и 5 %-ного ксилола в течение 2 ч; кусочки образцов мелкопористых бокситов р. Северной Онеги размером 3×3 мм проваривались в растворе 90 %-ной канифоли и 10 %-ного ксилола в течение 3 ч. Проваренные образцы раскалывались, очищались от слабосвязанных частичек с помощью колонковой кисточки и укреплялись суперцементом или клеем БФ на предметном стекле свежесколотой поверхностью сверху. На приготовленные образцы обычным путем наносилась самооттененная угольная или оттененная тяжелым металлом пленка, которая отделялась желатиной и промывалась в спирте для удаления частичек канифоли; затем реплика отмывалась от желатины. Полученные реплики были хорошего качества, что позволяло интерпретировать видимый в ПЭМ микрорельеф.

Артефакты, возникающие при данном способе приготовления препарата, могут быть обусловлены некоторыми особенностями образцов. Во-первых, возможны ионнообменные реакции в процессе проварки, а также экстракция в канифоли рассеянного компонента, перенос канифолью полезного компонента и концентрация его в отдельных участках. Во-вторых, иногда трудно однозначно судить о морфологии аморфных образований при изучении реплик образцов после фиксации их с помощью канифоли. Эта задача становится неразрешимой, если отсутствуют частички аморфного вещества, экстрагированные на реплику. Канифоль может дать аналогичные аморфным веществам микроструктуры.

В связи с этим был предложен другой способ фиксации и получения препаратов рыхлых образований с применением менее активного фиксатора, позволяющего вести процесс в более мягких условиях консолидации пористых и сыпучих образований. В качестве фиксатора была выбрана желатина. Операция производится следующим образом. Небольшой кусочек неконсолидированного образца (5×5 мм) закрепляется с помощью клея на предметном стекле таким образом, чтобы выбранная для исследования поверхность была сверху. Затем на нее наносится самооттененная угольная пленка, что обеспечивает получение слепка, отражающего характер микростроения объекта. Для консолидации напыленного образца его помещают в спиртовой раствор желатины при комнатной температуре так, чтобы уровень жидкости находился ниже напыленной поверхности на 1—2 мм. В этом положении образец выдерживается в растворе до полного испарения спирта. Реплику отделяют также с помощью

спиртового 60 %-ного раствора желатины при комнатной температуре. Сушат отделяющую реплику желатину в напылительной установке. Эта методика позволила получить качественные препараты и исследовать форму нахождения полезного компонента в рудах.

Можно также консолидировать образцы раствором канифоли и ксилола. Подготовительные операции подобны тем, которые выполняют при использовании желатины, только фиксация после нанесения угольной пленки длится 2—4 ч при температуре 90 °С. Необходимо следить, чтобы не происходило кипение и интенсивное испарение канифоли и ксилола. После проварки объекта реплика отделяется от поверхности образца с помощью желатины. Перед тем как отмыть реплику от желатины, ее промывают в спирте, затем отмывают в теплой дистиллированной воде, и вновь в теплом спирте и только после этого реплику монтируют на электрическую сеточку и просматривают под электронным микроскопом.

Сорокапроцентный спиртовой раствор желатины готовится путем разбавления 70 %-ного горячего водного раствора желатины спиртом. В закрытом сосуде этот раствор остается жидким даже при комнатной температуре. Раствор застывает только на воздухе после испарения спирта.

Можно, наконец, фиксировать неконсолидированный образец замораживанием. На его поверхность напыляется угольная пленка, затем образец насыщается дистиллированной водой. Для замораживания образец помещают на охлажденную до температуры жидкого азота поверхность хладопровода и на напыленную поверхность наносят спиртовой раствор желатины. После мгновенного замораживания желатины ее отделяют иглой вместе с репликой. Отделенный препарат переносят на охлажденном столике в напылительную установку и производят его вакуумное высушивание. Затем желатину отмывают, а реплику монтируют на сеточку. Применение различных по активности фиксаторов исключает появление артефактов на электронно-микроскопических снимках, что облегчает их интерпретацию.

Помимо перечисленных способов получения препарата неконсолидированных минералов и горных пород разработан метод, предусматривающий обработку желатины, при котором обеспечивается отделение реплики от пористого объекта и получение качественного препарата. Для этого на свежий скол небольшого кусочка рыхлого или пористого образца размером 5×5×5 мм напыляют самооттененную или оттененную металлом реплику. Затем образец помещают в холодильную установку и охлаждают до 0 °С. После этого на напыленную поверхность образца наносят каплю 3 %-ного водного раствора хромово-калиевых квасцов (дубитель), а затем на дубитель — каплю теплого раствора желатины (30 % желатины и 70 % дистиллированной воды). Охлажденная поверхность образца увеличивает вязкость желатины, 3 %-ный раствор хромово-калиевых квасцов мгновенно задубливает слой желатины, контактирующий с угольной пленкой, и тем самым исключается проникновение желатины в образец. В таком состоянии образец выдерживают 2 ч на холоде, затем извлекают из холодильной установки, высушивают при комнатной температуре, отделяют от его поверхности желатину вместе с уголь-

ной репликой и помещают репликой вверх в 5 %-ный раствор HCl, медленно подогреваемый на водяной бане. Отмытую от желатины угольную реплику для удаления соляной кислоты переносят в дистиллированную теплую воду. После указанных операций реплика готова для просмотра под электронным микроскопом.

Данная методика не лишена недостатков. Один из них — возможность химической реакции хромово-калиевых квасцов с микровключениями, нерастворимыми в соляной кислоте; при электронно-микроскопических исследованиях их можно отнести к микровключениям в изучаемых объектах. Другой недостаток — возможность растворения некоторых извлеченных на реплику фаз при последней обработке соляной кислотой. Несмотря на эти недостатки, данная методика может быть использована при исследовании образцов, инертных к применяемым реактивам.

3.2. Методы прицельного репликования

Обобщение опыта по изучению минералов с помощью электронных микроскопов положило начало ряду направлений в ПЭМ. Одно из них — прицельное изучение «точки» комплексом методов или прицельное репликование, позволяющее изучить одну и ту же «точку» с различным разрешением и чувствительностью. Наиболее приемлемые объекты в этом случае — шлифы. Основная трудность при прицельном исследовании — совмещение изучаемой «точки» во всех последовательно проводимых экспериментах. Изучение шлифов на микроанализаторах представляет собой промежуточный этап. Оптические исследования позволяют выявить фазовую неоднородность; микронзондовый анализ дает возможность установить в выявленной оптически «точке» элементную неоднородность в корреляции с основным химическим элементом матрицы. При благоприятных условиях, когда неоднородность минерала или породы такова, что она может достаточно объективно исследоваться оптическим или микронзондовым методом, нет смысла прибегать к методам с более высоким разрешением. Однако, если гетерогенность определяется микрометрами или их долями, то в этом случае необходимо использовать электронную микроскопию с ее высокоразрешающими возможностями — электронно-микроскопический микронзондовый анализ (ЭММА).

Предлагавшиеся ранее методы предусматривали «оконтуривание точки» на шлифе с последующим ее травлением. Однако травление неизвестных фаз может привести к уничтожению информации или ее искажению. Такая методика препарирования практически не дает извлечений на реплику, что исключает возможность микродифракционного и микронзондового определения фаз. Этот метод целесообразно применять тогда, когда все фазы известны (например, золото в кварце), но такие случаи малоинтересны для минералогов и геологов. Более общим является случай, когда фаза неизвестна и ее надо установить.

Для приготовления реплик необходима предварительная обработка исследуемого образца. Для этого «точка», выбранная для изучения предыдущими исследованиями (оптика, рентгенография, ми-

крозонд), обрабатывается ультразвуковым индентером под бинокляром (рис. 36).

На ультразвуковой индентер крепится бор. Размер режущей кромки бора выбирается в зависимости от размера выбранной «точки». Индентер и режущая кромка подводятся к объекту с помощью микроподачи. Процесс обработки контролируется под бинокляром или с помощью рудного микроскопа. Частота и амплитуда скальвания выбираются экспериментально. При этом необходимо руководствоваться прочностью объекта: чем тверже объект, тем больше частота колебания ультразвукового генератора. Амплитуда колебаний зависит от поставленной задачи и объекта. Если обрабатывается аншлиф или участок свежесколотой поверхности минерала и размер неоднородного участка достаточно большой, амплитуда ультразвуковых колебаний будет максимальной. В случае прозрачного шлифа или минимального размера «точки» амплитуда колебаний минимальна.

При скальвании с помощью ультразвука одновременно осуществляется диспергация сколотого вещества. Оно собирается на экране, который устанавливают вблизи объекта. В качестве экранов используют предметные стекла или полированные металлические поверхности. После улавливания частичек на поверхность стекла или металла наносится угольная или металлическая пленка. Пленки и включенные в них частицы отделяются с помощью желатины и могут использоваться для микродифракционного или микрозондового, а также для электроннографического структурного исследования.

Свежесколотые поверхности очищают от слабосвязанных с матрицей частичек, затем на них наносят реплику, которую отделяют и исследуют под электронным микроскопом.

При отделении реплики от обработанной поверхности прозрачного шлифа необходимо соблюдать осторожность и строго выдерживать температурный режим, так как обычное применение горячего раствора желатины приводит к отслаиванию шлифа от предметного стекла из-за расплавления канадского бальзама. Поэтому шлиф необходимо укрепить с помощью клея и отделить реплику холодным спиртовым раствором желатины. В том и другом случае получают качественные препараты, количество экстрагированных на реплику частичек определяется только неоднородностью минерала.

В настоящей методике предусмотрено не обычное при методе фрактографии скальвание по ослабленным зонкам минерала или породы, а послойное срезание объекта независимо от его структурной или минеральной гетерогенности. На рис. 37 показан скол почки коф-финита, полученный описанным способом. Видна тонкая микрострук-

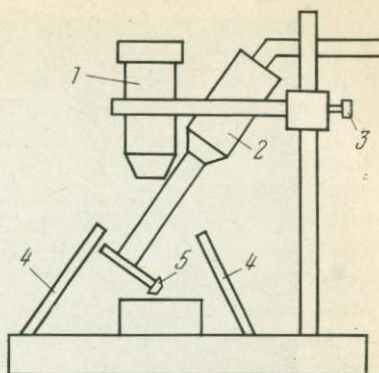


Рис. 36. Схема устройства для скальвания.

1 — бинокляр; 2 — ультразвуковой индентер; 3 — микроподача индентера; 4 — экран; 5 — бор



Рис. 37. Радиально-лучистое строение почки коффинита, вскрытое при ультразвуковом скальвании. Электронная микрофотография ($\times 15\,000$)

тура радиально-лучистой почки коффинита. В центре почки находится кальцит.

Возможность послойного скальвания предопределила разработку методики прицельного послойного скальвания. Прежде всего на скол напыляют алюминий или платину. Пленка на поверхность образца наносится через специально подобранную маску. Отверстия маски не должны превышать площади скола выбранной «точки». Под биноклем совмещают отверстие маски с участком скола «точки» и проводят напыление сначала металлом — алюминием или платиной, а затем углем. Металл служит репером при поиске сколотых частичек с заданного участка. Одновременно он используется и как стандарт при микродифракционном исследовании с последующей микронзондовой идентификацией элементного состава сколотых частиц на ЭММА. Толщина послойного скальвания задается микрометром. Число послойных сколов определяется поставленной задачей.

С помощью предложенной методики можно проводить скол любого минерала независимо от его твердости. Тем самым расширяется возможность исследования различных объектов, обладающих большой твердостью, а также слаборастворимых в кислотах и щелочах, которые стало возможным исследовать в шлифах без применения травления. Методика проста, не требует дополнительных приспособлений и приборов. Современные лаборатории электронной микроскопии оснащены диспергаторами типа УЗДН или другими аналогичными по своим возможностям ультразвуковыми установками, с помощью которых осуществляются все операции по скальванию.

3.3. Электронная микроавтордиография

Метод электронной микроавтордиографии (ЭМАР) применяется для определения тонкодисперсных и рассеянных форм урана. Он объединяет возможности радиографии и электронной микроскопии.

В основе ЭМАР, как и большинства радиографических методов, лежит фотоэффект, т. е. способность ионизирующего излучения радиоактивных элементов восстанавливать (засвечивать) бромистое серебро фотоэмульсии до металлического серебра. Возникновение и развитие этого метода связано с разработкой специальных ядерных эмульсий — типов М, А-2, Р и др. При просмотре образцов в электронном микроскопе источник радиоактивного излучения устанавливается по приуроченности к нему дендритовидных или округлых кристаллов восстановленного серебра.

ЭМАР высокого разрешения позволяет выявлять радиоактивные центры (РАЦ), наблюдать характер распределения радиоактивных элементов, их связь с деталями микроморфологии образца, пути проникновения и циркуляции ураноносных растворов, а также исследовать форму нахождения урана, уточняя ее затем с помощью комплекса методов электронной микроскопии.

Одновременно метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет наблюдать текстурно-структурные особенности изучаемых проб, форму, размер и характер взаимоотношения рассеянной урановой минерализации в породе и во фракциях технологических проб. Фазовый состав определяют с помощью микродифракции электронов, что особенно важно для тонкодисперсных (< 1 мкм) и метамиктных минералов, представляющих собой часто рентгеноаморфные разности, диагностировать которые рентгенографически невозможно. Элементный анализ активных фаз, выявленных с помощью ЭМАР, можно определять по характеристическим спектрам на электронном микроскопе — микроанализаторе.

Чувствительность и разрешающая способность метода ЭМАР дает возможность обнаружить единичные радиоактивные центры при общем содержании радиоактивного элемента в пробе около 10^{-4} % и меньше [34].

При минералогических исследованиях объектов с естественной радиоактивностью применяются полированные шлифы. Однако их использование осложняется необходимостью протравливания полированной поверхности, при котором существует опасность растворения и удаления радиоактивного минерала. Поэтому применительно к ЭМАР были опробованы традиционные для минералогической электронной микроскопии приемы препарирования.

Метод ЭМАР оказался весьма перспективным для изучения урансодержащих объектов, особенно в тех случаях, когда радиоактивный элемент присутствовал в тонкодисперсном или рассеянном виде. С помощью реплик, в отличие от металлографии, исследовались непротравленные свежесколотые поверхности образцов, ультратонкие срезы и суспензированные частички минералов и их агрегатов [11].

Метод очень чувствителен и при оптимальных условиях позволяет выявить даже единичные радиоактивные ионы (атомы) и изотопы. В процессе эксперимента должны выполняться следующие условия: 1) использование микрозернистых ядерных эмульсий, позволяющих добиваться максимального разрешения деталей строения в исследуемых образцах; 2) максимально плотное прилегание регистрирующей эмульсии к поверхности образца; 3) получение по возможности равномерного слоя эмульсии минимальной толщины, т. е. в один слой зерен галоидного серебра.

Первое условие выполняется в случае использования ядерной эмульсии типов М и А-2 с величиной зерен 0,2—0,13 мкм. Максимально плотное прилегание регистрирующего слоя эмульсии к поверхности образца достигается путем нанесения раствора эмульсии на исследуемую поверхность. Концентрация раствора эмульсии в 10—15 % позволяет получить равномерный тонкий регистрирующий слой.

Образцы для исследования могут быть твердыми, пористыми, сыпучими или порошкообразными. Перед радиографированием компактный образец необходимо расколоть для получения свежего скола; пористый — цементировать по описанной выше методике; из порошка приготовить суспензию и поместить ее на стекло. На подготовленную поверхность напыляют угольную пленку. Радиографирование проводят в фотокомнате при темно-красном свете (светофильтр-18). Кусочек желированной эмульсии помещают в стакан с дистиллированной водой комнатной температуры из расчета 1 : 10 и медленно подогревают на песчаной бане до 25—30, максимум 35 °С, осторожно помешивая. Через 3—5 мин получается равномерная взвесь, которую пипеткой наносят на напыленную поверхность образца. Затем зернам бромистого серебра дают осесть для образования сплошного слоя и осторожно снимают излишки раствора. Приготовленные образцы на время экспозиции помещают в свинцовые коробки. Длительность экспозиции определяется экспериментально и зависит от содержания радиоактивного элемента. Она колеблется от нескольких часов до нескольких суток. По окончании экспонирования эмульсионный слой проявляют согласно инструкции, прилагаемой к данному типу эмульсии.

После проявления образец высушивают. Реплику с эмульсией отделяют 40 %-ной желатиной, нагретой не выше 35 °С, и опускают ее вниз желатиной в подогретый до 30—35 °С 2 %-ный раствор КОН на 20—30 мин. При этом удаляются неотфиксированные серебро и желатина. Затем реплику сеточкой переносят в дистиллированную воду (30—35 °С), отмывают 15—20 мин, монтируют на электролитическую медную сеточку и просматривают в электронном микроскопе. Источник излучения устанавливается по приуроченности к нему дендритовых кристаллов восстановленного серебра, а идентификация производится по форме выделения или с помощью микродифракции и ЭММА. При этом выделяются либо дендритовидные кристаллы серебра, либо каплевидные [11].

3.4. Изучение урановой минерализации экзогенных инфильтрационных месторождений методами электронной микроскопии

Одним из объектов исследования послужило месторождение, локализованное в континентальных слабоконсолидированных песчаных верхнемелового возраста, связанное с зоной пластового окисления. Среди урановых минералов отмечаются окислы, силикаты и гидроокислы U(IV) и в меньшем количестве — соединения уранила.

Окислы урана чаще всего представляют собой округлые обособленные выделения — глобулы, иногда полые, размером от тысячных долей до 2 мкм (рис. 38). Местами глобулы сливаются и образуют скопления с колломорфной текстурой. Встречены глобулы со слабо намеченными гранями, напоминающие по форме октаэдры.

Морфологические разновидности окислов урана характеризуются разной степенью раскристаллизации и соответственно разными параметрами элементарной ячейки. Минимальными параметрами обладают колломорфные образования ($a_0=0,538-0,539$ нм). Они дают кольцевую микродифракцию, указывающую на тонкодисперсное состояние минералов; размер кристаллитов 5—10 нм. В ограненных формах параметры элементарной ячейки возрастают, $a_0=0,54-0,542$ нм; дифракционная картина свидетельствует о монокристалльном строении.

Коффинит представлен главным образом веретеновидными одиночными и образующими скопления (рис. 39) кристаллами. Реже встречаются глобулярные и колломорфные выделения коффинита; от аналогичных образований окислов урана они отличаются с помощью микродифракции. Нераскристаллизованные гидроокислы урана на

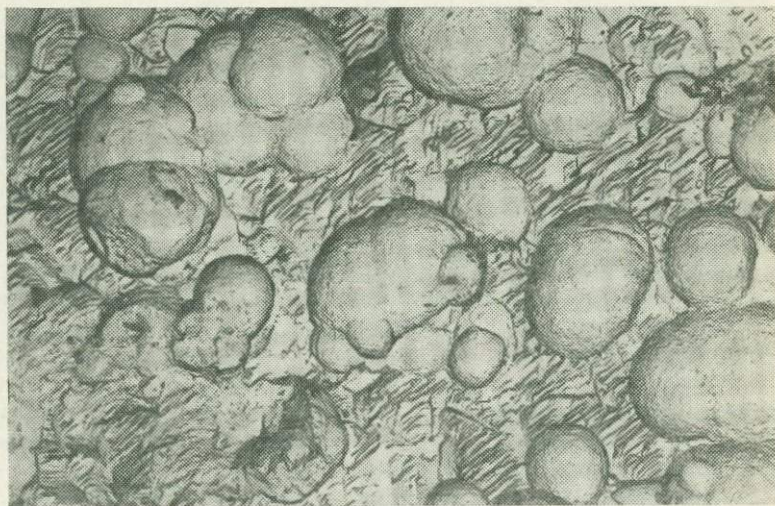


Рис. 38. Глобулы окисла урана на поверхности хлорита. Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)

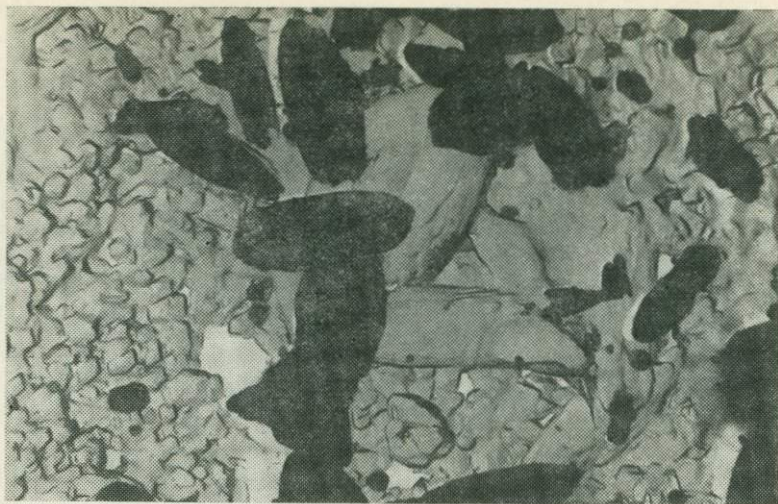


Рис. 39. Веретенца коффинита (kf) на поверхности новообразованного кварца (Q).
Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)

месторождениях рассматриваемого типа установлены впервые благодаря применению метода ПЭМ. Наличие подобных гидроокислов урана свидетельствует о молодых процессах рудоотложения и перераспределения урана.

Минералы уранила обнаружены в незначительных количествах. Силикаты (болтвудит) развиваются вблизи глобулей окисла на поверхности зерен кварца. Ванадаты (тюямунит) наблюдаются в поровом пространстве глинистых частичек, вблизи диагенетических накоплений ванадия (хеггит) вокруг крупных обломков углистого детрита. Эти пробы отобраны из той части рудной залежи, которая обращена в сторону пластовоокисленных пород, и характеризуют, по-видимому, процесс окисления рудного вещества. Минералогическое и электронно-микроскопическое изучение руд позволило установить в них помимо урановых несколько других новообразованных минералов. К ним относится, в частности, хеггит (V_2O_5). На поверхности кристаллов хеггита располагаются окислы урана и коффинит (рис. 40).

В ассоциации с урановой минерализацией часто отмечаются новообразования однослойных гидрослюдов в виде чешуек толщиной в сотые доли микрометра. Нередко они располагаются внутри урановых минералов, затрудняя их раскристаллизацию. Гидрослюды распространены шире, чем оруденение, и развиваются по глинистым частицам в цементе пород. Появление однослойных гидрослюдов характеризует, по-видимому, начальную стадию преобразования глинистого вещества в породе и происходит при нормальных температурах и давлении за счет изменения щелочно-кислотных условий среды в эпигенетическом процессе.

Форма и структура минералов урана в определенной мере связаны со степенью ураноносности породы. Одиночные выделения (гло-

були, веретенообразные кристаллы коффинита), как правило, встречаются в низкосортных рудах, колломорфные образования — в высокосортных.

В пробах слабоураноносных руд преимущественно развит коффинит, а в богатых рудах — окислы урана (см. рис. 38). При совместном нахождении окислов урана и коффинита установлен более поздний характер выделения последнего (рис. 41). Можно наблюдать, как в центре «розеток» кристаллов коффинита сохраняются округлые реликтовые выделения окислов урана. По-видимому, в этих случаях коффинит образовался одновременно с разрушением более ранних выделений окислов.

Электронно-микроскопическое изучение руд способствует выявлению признаков растворения урановых минералов: фигур растворения, сглаживания поверхности и граней кристаллов коффинита, каверн, выполненных вновь образованными минералами, и т. д. Эти явления связаны с процессами перераспределения уранового оруденения и подтверждаются данными радиохимических и изотопных исследований.

Значительная часть урановых минералов выделяется на поверхности зерен обломочного материала. В распределении минералов намечаются следующие закономерности: на обломках кристаллов полевых шпатов выделения урановых минералов располагаются вдоль плоскостей спайности (рис. 42), декорируют ступеньки скола и пертитовые вроски. На поверхности зерен кварца урановые минералы приурочены к кавернам, микротрещинам, включениям (рис. 43).

Избирательное осаждение урановых минералов на участках нарушенных поверхности кристаллов, по-видимому, связано с действием поверхностно-активных сил. Дефекты кристаллической структуры выступают как поверхностно-активные центры, способствующие осаждению из раствора твердой фазы — минералов урана. При выпадении из объема раствора полых глобулей окислов урана активными центрами могли служить мельчайшие пузырьки сероводорода. Этот процесс моделировался экспериментально. Представляет большой интерес обнаружение хорошо окристаллизованного коффинита в глинистых окатышах (рис. 44), что убедительно свидетельствует о молодом возрасте процессов рудообразования на изученном месторождении.

По данным микронзондового анализа окислы урана и коффинит содержат ряд элементов-примесей: P, Si, V, Al, Fe, Ca, иногда Mo. Судя по материалам селективного выщелачивания коффинита эти элементы нельзя отнести к изоморфным. Максимальное содержание элементов-примесей в коффините сосредоточено в колломорфных образованиях, минимальное — в кристаллах коффинита, развивающихся по окислам урана. Наблюдается зависимость между концентрацией элементов-примесей и степенью раскристаллизации коффинита. Колломорфные образования с повышенным содержанием примесей имеют параметры: $c_0 = 0,624 \pm 0,001$ нм, $a_0 = 0,698 \pm 0,001$ нм, а кристаллы коффинита — $c_0 = 0,626 \pm 0,001$ нм, $a_0 = 0,702 \pm 0,001$ нм при четкой дифракционной картине последних. Зависимость степени раскристаллизации урановых фаз от содержания элементов-примесей

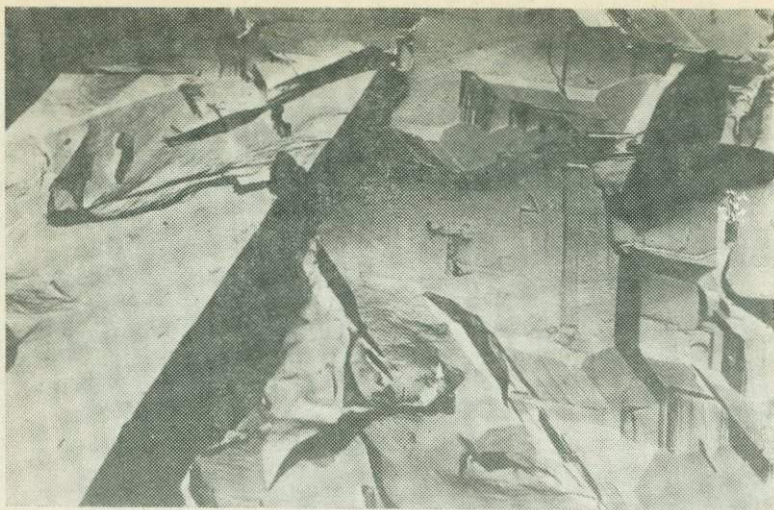


Рис. 40. Веретеновидные кристаллы коффинита (kf) на поверхности кристаллов хеггита (Chg). Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)



Рис. 41. Выделение коффинита по глобулям окислов урана. Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)

обусловлена влиянием последних на характер роста кристаллов. Захваченные из раствора в период осаждения урана они экранировали отдельные центры кристаллизации и мешали тем самым образованию хорошо оформленных кристаллов, обуславливая дефектность кристаллической решетки минералов урана. В свою очередь концентрация элементов-примесей зависит от степени ураноносности рудоформирующих растворов.

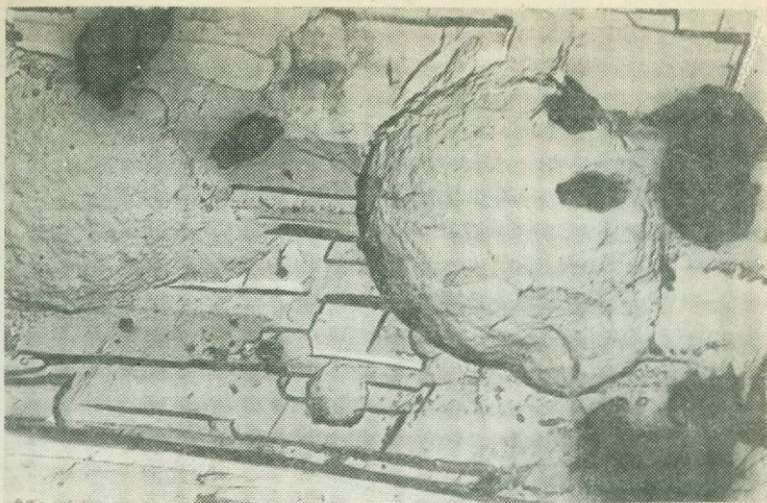


Рис. 42. Выделение коффинита и окислов урана (глобули) на поверхности зерна полевого шпата. Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)

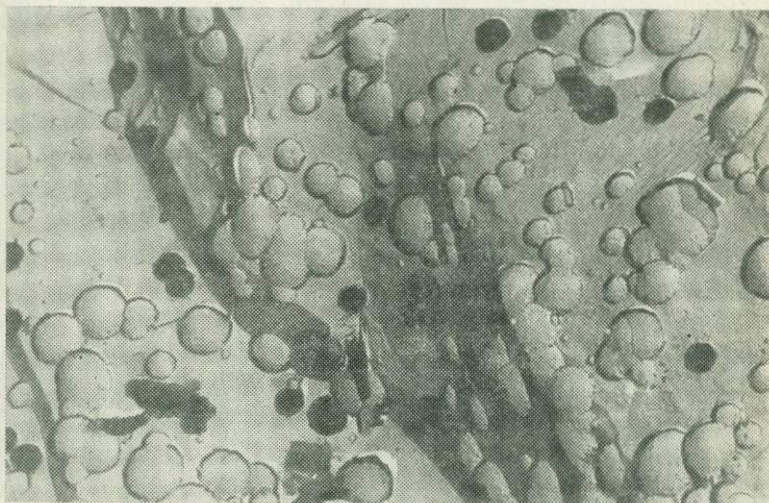


Рис. 43. Глобули окисла урана на поверхности обломочного зерна кварца. Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)

Часть урана в изучавшихся рудах не образует собственной минеральной фазы, диагностируемой методами ПЭМ. По своей количественной роли эта часть сопоставима с минеральной формой. Изучение руд методами электронной микроавторадиографии дает основание предполагать, что безминеральная ультрадисперсная форма урана сорбционно связана со слоистыми алюмосиликатами.

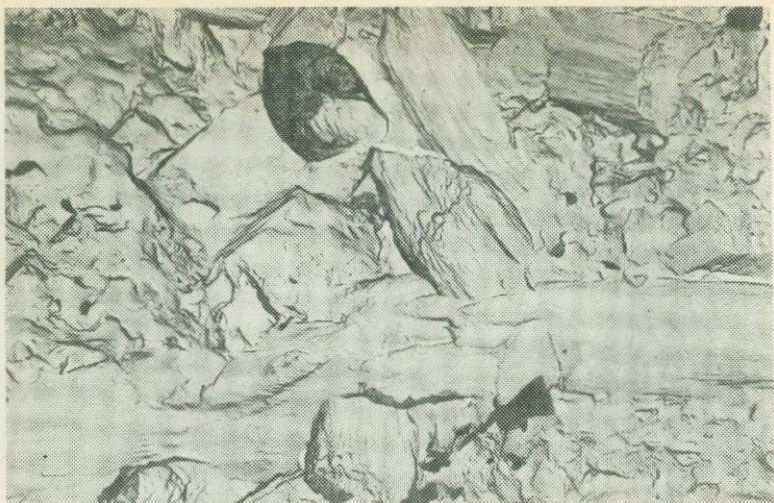


Рис. 44. Кристаллы коффинита (реплика с поверхности) внутри глинистого окатыша. Электронная микрофотография ($\times 16\ 000$)

Интересные результаты получены при изучении углефицированных растительных остатков из ураноносных песчаников. На ряде объектов установлено, что на контакте с урановыми минералами, заключенными в углистых остатках, органическое вещество метаморфизовано до графита. Графит, диагностируемый методом электронной микродифракции, образует мельчайшие (доли микрометра) чешуйки, окружающие урановые включения в виде ореола. Реже фиксируется фаза, по своей микродифракционной картине сходная с алмазом. Возможно, что эти минералы возникли в результате радиационного воздействия рудных минералов на органическое вещество.

В уран-угольных месторождениях основная часть урана связана с углями низкой степени углефикации. Изученные уран-угольные месторождения локализованы в континентальных толщах юры. Во всех рудах методом ПЭМ были обнаружены окислы урана и коффинит; формы их выделений близки к описанным выше в песчаниковых рудах. Характерна приуроченность урановой минерализации (окислов и коффинита) к кристаллам пирита. Наблюдаются срастания пирита с окислами урана, напоминающие структуры распада твердых смесей.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ УРАНОВЫХ РУД КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ (КМЭМ)

Для диагностики и выяснения особенностей распределения урановой минерализации в тонкодисперсной минеральной смеси особенно эффективно комплексное применение методов просвечивающей электронной микроскопии КМЭМ (суспензии, микродифракция, электронный микронзондовый анализ). Первостепенное значение имеет метод дифракции электронов.

Кристаллическая структура минералов является естественной дифракционной решеткой для излучения, длина волны которого сопоставима с периодом расположения узлов решетки (0,2—1 нм). Поэтому электронография, наряду с другими дифракционными методами — рентгенографией и нейтронографией, позволяет проанализировать атомное строение кристаллов. Использование микродифракции дает возможность дополнить описательную информацию о морфологии объекта, полученную с помощью электронного микроскопа, точными структурными данными.

В основу метода интерпретации электронограмм положено понятие об «обратной решетке» кристалла. Обратная решетка — это условный символический образ кристаллической структуры минерала, в котором геометрия расположения определенным образом дифракционных максимумов соответствует расположению узлов в реальной (прямой) решетке минерала, а интенсивность этих дифракционных узлов определяется расположением и сортом атомов в реальной структуре минерала. Периоды трансляции в прямой и обратной решетке характеризуются взаимно-обратными величинами.

По определению Б. К. Вайнштейна, «электронограмма является плоским сечением обратной решетки, проходящим через ее начало координат, в масштабе $L\lambda$ ». В электронографии межплоскостное расстояние d , соответствующее дифракционному рефлексу, вычисляется по формуле $rd = L\lambda$, где r — измеряемое на фотопластинке расстояние от центра дифракционной картины до рефлекса; L — расстояние от образца до фотопластинки (эффективная длина камеры); λ — длина волны. Плоскость обратной решетки (точечная дифракционная картина, изображенная на электронограмме) принято обозначать символом $(uvw)^*$. Значения u , v , w , определяются индексами перпендикулярной к электронограмме кристаллографической оси зоны $[uvw]$ прямой решетки, параллельной оптической оси микроскопа. Каждый узел обратной решетки отвечает серии плоскостей (hkl) прямой решетки и обозначается аналогичным индексом — h , k , l . Отдельные рефлексы плоскости можно проиндексировать, если известны параметры ячейки кристаллической фазы. Все рефлексы в плоскости (uvw) должны иметь индексы hkl , отвечающие уравнению плоскости $hu + kv + lw = 0$.

При высокой симметрии расположения рефлексов (например, электронограммы с ортогональной геометрией дифракционной картины) основные сечения обратной решетки (с простыми индексами) диагностируются сравнительно легко. Индексирование рефлексов и определение параметров элементарной ячейки проводится на основе закона погасаний, т. е. существования систематических погасаний среди максимумов интенсивности. Погасания определяются по серии электронограмм от одного и того же кристалла. Такие погасания существуют на протяжении всего обратного пространства для непримитивной решетки независимо от сингонии кристалла. Дополнительные погасания возникают при наличии определенных пространственных элементов симметрии. Так, плоскости скользящего отражения обуславливают погасания в соответствующих плоскостях обратной решетки, а винтовые оси вызывают погасания вдоль изолированных

рядов обратной решетки. Данные о пространственных группах и связанных с ними погасаниях сведены в специальные таблицы.

Современный уровень микродифракционных исследований предполагает не только определение параметров и симметрии элементарной ячейки минерала, основанное на геометрическом анализе электронограмм, но и выявление более тонких кристаллохимических особенностей кристаллической структуры с помощью анализа интенсивностей фиксируемых рефлексов. В практике минералогических исследований микродифракция широко используется для фазового анализа тонких минеральных смесей, выявления новых минеральных фаз и определения структуры минералов.

Диагностика высокодисперсных и рентгеноаморфных минеральных образований

Преимущество метода дифракции электронов по сравнению с рентгеновскими дифракционными методами обусловлено тем, что величина, характеризующая взаимодействие с веществом, у электронов на несколько порядков выше, чем у рентгеновских лучей. Следовательно, существует возможность идентификации кристаллов очень малых размеров. Поскольку длина волны электронов примерно на два порядка меньше, чем у рентгеновского излучения, при электронных методах исследования можно получить структуру рентгеноаморфных минералов.

Электронная дифракция не так точна, как рентгеновская; однако при использовании рентгеновских лучей в обычных условиях эксперимента равномерные по интенсивности кольца получаются от образцов, содержащих частицы, размер которых порядка 1 мкм (10^3 нм), тогда как для дифракции электронов верхний предел размера кристаллических частиц, дающих кольцевую картину, составляет примерно 10^2 —10 нм. Для кристаллитов, размеры которых находятся между этими двумя пределами, рентгеновские лучи дают широкие диффузные кольца, в то время как электроны создают точечную картину рефлексов.

Возможность наблюдения дифракционной картины непосредственно на экране электронного микроскопа чрезвычайно существенна при изучении метамиктных минеральных объектов, так как позволяет выбирать для детального исследования структурно наиболее совершенные частицы.

Все это говорит о перспективности применения микродифракции электронов в минералогии тонкодисперсных и плохокристаллизованных, недоступных для рентгенографии объектов, какими часто являются минералы урана в экзогенных месторождениях.

Образцы экзогенных руд в большинстве случаев представляют собой порошкообразную минеральную смесь, причем собственно урановая минерализация — это мелкодисперсные выделения, трудные для диагностики обычной световой оптикой, а содержание их в пробе слишком мало для анализа их рентгеновским методом. Использование микродифракции позволяет установить в этой смеси отдельные минеральные фазы.

Особо следует отметить методическую трудность, связанную с микродифракционным определением уранинита в тонкодисперсной смеси с пиритом (ассоциация с пиритом очень характерна для смолковых руд). Сложность заключается в том, что оба минерала в высокодисперсных образцах характеризуются кольцевыми поликристаллическими электронограммами, оба относятся к кубической сингонии и имеют близкие значения параметра $a=0,54$ нм (точность расчета электронограмм $\pm 0,003$ нм не позволяет определить существующее различие в параметрах). Поэтому пирит (простр. гр. $Pu3$) и уранинит (простр. гр. $Fm3m$) дают практически одинаковые значения межплоскостных расстояний d/n для рефлексов с одинаковыми индексами.

Различие пространственных групп лишь в том, что кольцевая электронограмма пирита содержит дополнительные рефлексы по сравнению с дифрактограммой уранинита. Дисперсность дифрагирующего материала ведет к размыванию, расширению и ослаблению рефлексов, что проявляется прежде всего на слабых и дальних порядках отражений.

Однозначная диагностика высокодисперсного уранинита на поликристаллических электронограммах осуществляется по отсутствию запрещенных для F -ячейки уранинита рефлексов по сравнению с полным набором hkl рефлексов для P -ячейки пирита. В случае проявления на электронограммах дополнительных рефлексов, не свойственных ураниниту, необходимо более тщательное изучение с использованием, в частности, анализа элементного состава частиц.

Набор индексов, отражающий закономерность чередования рефлексов, позволяет однозначно определить параметр кубической элементарной ячейки по формуле $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, выражающей взаимосвязь параметра, межплоскостного расстояния d_{hkl} и соответствующих индексов hkl . При известном значении параметра a (например, установленного ранее рентгеновским методом) индексы рефлексов определяются из соотношения $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = a/d_{hkl}$.

Микродифракция электронов — высокоэффективный метод структурного исследования минеральных объектов, однако он достаточно сложен и требует не только большого набора экспериментальных дифракционных картин, но и часто разработки новых методических приемов расшифровки.

Анализ интенсивности рефлексов. Определение пространственной группы и параметров элементарной ячейки минерала — первый этап электронографического структурного анализа. Выявление более тонких кристаллохимических особенностей и определение структуры проводится на основе анализа интенсивностей дифракционных отражений.

Интенсивность дифракционных лучей I , проявляющаяся в степени почернения дифракционных пятен, служит наглядным выражением экспериментальной рассеивающей способности кристаллического объекта. Теоретические значения интенсивностей hkl рефлексов рассчитываются пропорциональными структурной амплитуде $F(hkl)$ с учетом поправок (на мозаичность и др.): при кинематическом рас-

сеянии $I = F^2$; при динамическом рассеянии $I \sim F$. Структурная амплитуда, или структурный фактор F — это сумма амплитуд рассеяния всеми атомами элементарной ячейки.

Для известной структуры или ее модели вычисляются теоретические значения интенсивностей, а полученные экспериментально интенсивности сравниваются с теоретическими.

Использование метода микрорентгеноспектрального анализа. Основное достоинство метода — возможность локального определения элементного состава вещества — реализуется благодаря использованию электронного пучка, сфокусированного в узкий зонд. Анализ состава в сочетании с микродифракцией является наиболее экспрессным и удобным для просвечивающей электронной микроскопии, так как энергодисперсионный спектрометр регистрирует одновременно весь набор элементов в спектре (обычно от Na до V), а монокристалльный спектрометр — только пик одного элемента эмиссионного спектра.

С помощью энергодисперсионных приставок («Кевекс» или «Эдакс») можно проводить полуколичественный анализ частиц размером порядка 1 мкм или, в лучшем случае, — долей микрометра. Для количественного анализа нижняя граница размера анализируемых частиц определяется чувствительностью и диаметром зонда.

Все методики количественного микроанализа основаны на предположении Р. Кастана и И. А. Гинье о возможности использования для анализа эталонов. Расчет основан на определении величины отношения интенсивностей рентгеновского излучения элемента в образце и эталоне.

Точность количественного анализа, проводимого с помощью приставки «Кевекс», гораздо меньше, чем у специальных микроанализаторов (например, «Камека»), однако возможность одновременного наблюдения всего спектра (от $z=11$ до $z=92$) и сравнительная быстрота анализа (3—4 мин) — преимущество этого метода по сравнению с микрозондом.

При исследовании минералов обычно выбирают гомогенные эталоны со средним атомным номером входящих в них элементов, близким к среднему атомному номеру исследуемых объектов.

Микрорентгеноспектральный анализ проводится на суспензионном препарате, где тонкие (до 0,1 мкм) частицы минералов располагаются на подложке изолированно друг от друга. Для исключения влияния соседних частиц на спектральные характеристики состава суспензионный препарат должен быть достаточно разреженным.

В качестве эталона используется минерал с тем же набором и близким содержанием элементов, что и в исследуемом объекте. Это позволяет избежать расчета различных поправок и через переходные коэффициенты определить относительные массовые содержания элементов в исследуемом объекте. Такой методический прием дает возможность выполнять количественный микрозондовый анализ тонких минеральных частиц.

Качественный анализ состава в сочетании с микродифракцией используется для решения ряда специфических задач, когда устанавли-

дивается лишь факт присутствия и приблизительное содержание определенных элементов в составе частиц.

Различные методические подходы к исследованию минералов. Современный уровень исследования минералов методами электронной микроскопии требует комплексного применения существующих методов для получения наиболее полной минералогической информации. Этим требованиям лучше всего отвечают возможности аналитических просвечивающих микроскопов с высоким разрешением. С помощью таких приборов можно осуществлять локальный микрозондовый анализ отдельных частиц размером до сотых долей микрометров.

В зависимости от минералогических задач и конкретного материала исследования наметились разные методические подходы, несколько отличающиеся порядком проведения эксперимента. Наиболее рационален следующий порядок работы: сначала фиксируется изображение микрокристалла или участка препарата, затем — соответствующие дифракционные картины, а после этого — спектр рентгеновского характеристического излучения. Целесообразность использования микрозонда на последнем этапе обусловлена тем, что за время анализа изучаемая частица претерпевает максимальное термическое воздействие, которое вызвано длительным нахождением частицы под пучком (до 3 мин) и увеличением взаимодействия пучка электронов с минеральным веществом в режиме микрозондового анализа. В результате такого воздействия пучка на частицу возможно нарушение поверхности, что выражается в потере резкости и появлении светлой расплывчатой каемки по контуру изображения частицы. Если структура изучаемого минерала уже ослаблена какими-либо природными процессами, может произойти частичное или полное разрушение структуры, что приведет к ухудшению дифракционной картины (размытость рефлексов). Кроме того, за время анализа изучаемая частица загрязняется масляными парами, которые в незначительном количестве всегда присутствуют в вакуумной системе прибора. Эта схема эксперимента возможна в том случае, когда образец является мономинеральным или изучаемая фаза четко выделяется по своим морфологическим или дифракционным особенностям среди других частиц суспензионного препарата.

При электронно-микроскопическом изучении тонкодисперсных минеральных смесей часто возникает необходимость идентификации компонента, не имеющего характерных кристаллографических очертаний и не обладающего совершенной спайностью. Такие фазы характеризуются электронограммами от произвольных сечений их обратных решеток, и диагностика фаз по дифракционным картинам непосредственно на экране электронного микроскопа затруднительна. В этом случае электронно-микроскопический эксперимент целесообразно начинать с регистрации характерного для частиц состава, а уже затем получать их изображение и электронограммы. Для такого порядка исследований суспензионные препараты должны быть достаточно разреженными.

В практике электронно-микроскопического исследования часто необходимо исследовать очень мелкие (десятые доли миллиметра)

минеральные выделения, ассоциирующие с различными минералами. Эти выделения могут фиксироваться в шлифе с помощью оптического микроскопа или микрозондированием.

Использование реплик для извлечения этих мельчайших частиц неэффективно: извлеченные частицы часто слишком толсты для электронного луча или находятся в тесном срастании с другими минералами. О. А. Ивановой разработан простой прием извлечения частиц из шлифа и их препарирования. Под оптическим микроскопом в полированном шлифе выбирается участок площадью 0,09—0,025 мм² с наиболее густым скоплением изучаемой фазы. Подобный участок часто виден даже невооруженным глазом в виде точки. Положение этой точки в полировке отмечается по характерному расположению и очертанию окружающих более крупных зерен других минералов. Выбранная в шлифе точка высверливается аккуратными вращательными движениями стальной иглы. Затем на место высверливания наносится капля дистиллированной воды и вместе с каплей выкрошенные из шлифа частицы переносятся пипеткой в микропробирку объемом около 1 мл. Диспергирование проводится на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т на частоте 22 кГц в течение 30 с. Капля с диспергированными частицами наносится на сеточку с пленкой-подложкой. Предварительное нанесение капли на полировку и последующее высверливание внутри капли позволяет полнее собрать выкрошенный материал. Приготовленный таким образом препарат искусственно обогащается материалом минеральных выделений, необходимых для изучения.

Определение рудных компонентов в рудах экзогенных месторождений.

В этом разделе приводятся данные по определению КМЭМ тех рудных компонентов, которые наиболее распространены в различных месторождениях этой группы и наиболее полно изучены.

Окислы урана. Среди простых безводных окислов урана выделяются три морфологические разновидности: явнокристаллическая, с характерной кубической формой кристаллов — уранинит; скрытокристаллическая, колломорфная, с типичными сферолитовыми выделениями — настуран или урановая смолка и порошокватая, сажистая — урановая чернь. В каждой из этих разновидностей может наблюдаться изменение степени окисленности урана, что выражается изменением коэффициента кислорода в формуле минерала — UO_{2+x} . Кислородный коэффициент (КК) определяется величиной атомного отношения кислорода к урану, т. е. $O/U = 2 + x$, где x — доля шестивалентного урана в общем количестве урана в минерале, %.

Все природные простые окислы урана имеют кубическую гранцентрированную решетку типа флюорита; простр. гр. $Fm\bar{3}m$. Параметр элементарной ячейки уменьшается с увеличением степени окисленности, причем четко прослеживается тенденция генетической приуроченности окислов с максимальными значениями параметра к эндогенным рудам, а с минимальными — к экзогенным.

Природный окисел урана UO_2 под названием «смоляной руды» известен еще с XVIII в., а его полнокристаллическая разновидность —

уранинит — с середины XIX в. Это один из наиболее ранних среди известных минералов урана. И тем не менее интерес к этому минеральному виду не ослабевает и в наше время, что подтверждает огромное число работ, посвященных изучению природных и синтетических окислов урана UO_2 — UO_3 . Несмотря на это и в настоящее время не выяснено много вопросов по составу, кристаллохимии, валентной форме и другим аспектам этого важнейшего компонента промышленных урановых руд.

Как показала практика, КМЭМ — наиболее надежное средство диагностики минеральных компонентов в тонкодисперсных урановых рудах и особенно определения количественного соотношения минералов в руде.

На электронно-микроскопических снимках видно, что частицы окислов урана представляют собой плотные образования без определенных очертаний с округлыми или угловатыми краями, в которых в некоторых случаях угадываются сферическая форма агрегатов урановой смолки или более сложная кубическая форма уранинита (рис. 45). Дифракция различных частиц может быть точечной, кольцевой или совершенно отсутствовать.

Многочисленные микродифракционные исследования подтверждают отмеченную ранее многими исследователями кристаллохимическую принадлежность природных окислов урана к одному минеральному виду — ураниниту. Принятое в минералогии подразделение простых окислов урана на уранинит, урановую смолку и урановые черни отражает только их внешнюю, морфологическую характеристику, дифракционно же все они представляют собой один минерал с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой $Fm\bar{3}m$.

При исследовании КМЭМ серии образцов, которые оказались рентеноаморфными, в нескольких из них был обнаружен хорошо окристаллизованный уранинит, не определенный при рентгеновском анализе ввиду малого содержания его в образцах. В других образцах микродифракционным методом был обнаружен значительно слабее окристаллизованный уранинит с кольцевыми рефлексами, что указывает на значительно более высокую чувствительность метода микродифракции при диагностике окислов урана по сравнению с рентгеновским методом.

Степень раскристаллизации уранинита может быть настолько малой, что не позволяет определить его даже с помощью микродифракции. На электронограмме, соответствующей таким «бесструктурным» образованиям уранинита, проявляется одно широкое гало. В лучшем случае, на дифрактограмме фиксируется лишь слабое сгущение интенсивности в области первых двух колец уранинита (значения $d=3,2$ — $2,5$) (см. рис. 45). Электронно-аморфные выделения уранинита встречаются в природных образцах достаточно часто, и диагностика их на приборах, не оснащенных микроанализатором, затруднена. При определенном опыте работы с рудными минералами на просвечивающем электронном микроскопе без микроанализатора оператор может с большей степенью достоверности находить на экране частицы, похожие на уранинит своими очертаниями, характером скола и т. п., однако длительные поиски частичек с лучшей раскри-

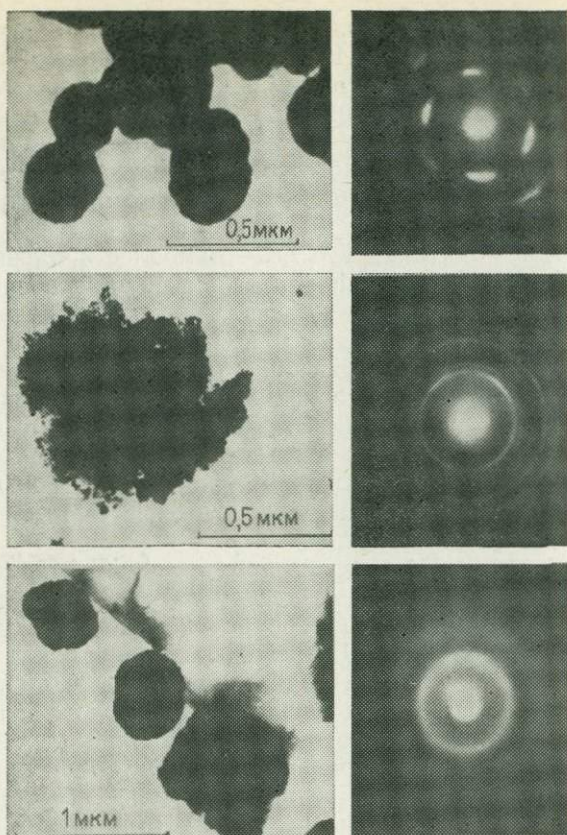


Рис. 45. Частицы уранинита и электронограммы, отражающие степень их кристалличности

таллизацией делают такой анализ чрезвычайно трудоемким и все-таки оставляют сомнение в его правильности. И только элементный анализ электронно-аморфных частиц, фиксирующий в составе их только уран (иногда на уровне фона следы Si), позволяет безошибочно отнести эти рудные выделения к окислам урана. В редких случаях отсутствие дифракции обусловлено толщиной частиц уранинита, в частности, когда он представлен непрозрачными округлыми частицами-шариками размером до 0,5 мкм (см. рис. 45). Значительная толщина таких частиц обычно не позволяет получить их дифракционную характеристику. Форма частиц идентична встречающимся гораздо реже шарикам коффинита, и без микрондового анализа отличить их невозможно.

При диспергировании образцов высококристаллические фазы окислов урана значительно быстрее опускаются на дно пробирки по сравнению с менее раскристаллизованными или другими урановыми минералами. Поэтому для безошибочной диагностики необходимо исследовать весь объем суспензии в пробирке.

Возможность получения микродифракции рентгеноаморфного вещества — безусловное преимущество метода микродифракции, однако при неправильной подготовке материала для изучения в электронном микроскопе по методу суспензий могут возникнуть ошибки. Для безошибочной диагностики рудного вещества необходимо проанализировать все возможные в образце типы рудных обособлений. Изучение же только одной отобранной монофракции может дать неверные результаты.

Коффинит. Силикат четырехвалентного урана впервые найден в 1955 г. Его идеализированная формула $USiO_4$. В минерале часто отмечаются дефицит кремния и присутствие групп (ОН), что отражается в его кристаллохимической формуле $U^{4+}(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$. Установлена изоструктурность коффинита с цирконом и торием. Сингония тетрагональная, простр. гр. $I4_1/amd$, параметры элементарной ячейки: $a=0,694$ нм; $c=0,631$ нм. Параметры синтетического аналога: $a=0,695$ нм; $c=0,626$ нм. Для коффинита характерны столбчатые или игольчатые кристаллы и их сростки. Впервые коффинит был обнаружен в рудах экзогенных месторождений, однако в настоящее время наиболее часто исследуют коффиниты гидротермальных (эндогенных) месторождений.

С помощью КМЭМ изучались коффиниты гидротермальных и осадочных месторождений. В образцах из гидротермальных месторождений по данным КМЭМ коффинит обычно представлен разложившимися метамиктизированными и рентгеноаморфными выделениями. В экзогенных месторождениях коффинит, как правило, хорошо окристаллизован, хотя размеры его кристаллов очень малы (1—10 мкм). Для многих экзогенных месторождений характерна высокая степень дисперсности рудных минералов, и применение традиционных оптических методов диагностики в данном случае невозможно. Рудные выделения определяются только по радиоактивности без конкретной их диагностики. Для этих месторождений в настоящее время особенно актуальным является вопрос о минеральной форме рудного компонента (урана). Точное определение состава тонкодисперсных руд необходимо для выяснения их генетических особенностей и выбора рациональной технологии переработки руд.

В экзогенных рудах оптически часто невозможно установить признаки, которые отличают коффинит от уранинита (в его скрытокристаллических выделениях) и нингионта. В большинстве экзогенных месторождений коффинит в полированных шлифах можно ошибочно диагностировать как нингионт (по окраске, отражательной способности и внутренним рефлексам). Вероятно, что подобные ошибки допускаются и при изучении гидротермальных руд, когда проводится только оптическая диагностика тонкодисперсных рудных выделений без привлечения электронной микроскопии. Поэтому для диагностики рентгеноаморфного рудного вещества, и в частности коффинита, необходимо кроме обычных оптических методов использовать весь комплекс методов электронной микроскопии. В суспензионных препаратах коффинит очень редко имеет характерные формы (игольчатые, призматические кристаллики). Чаще всего минерал представлен разными по толщине частицами, которые являются агрегатом еще

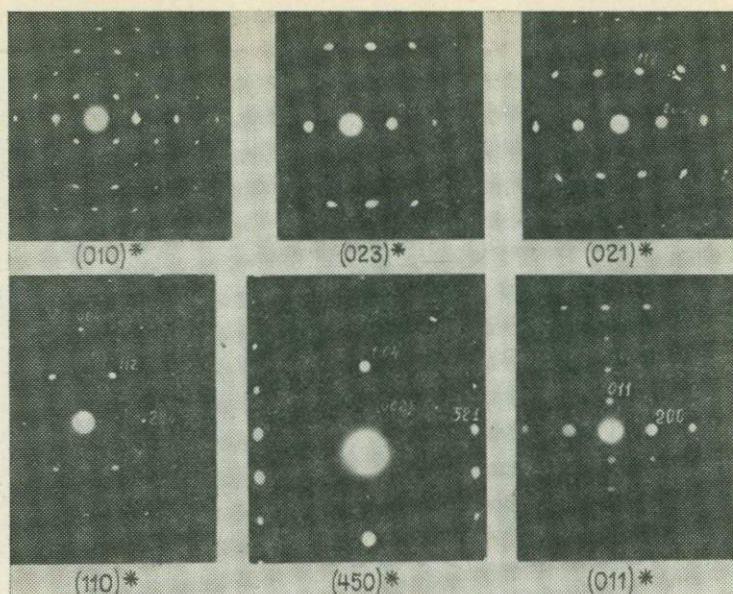


Рис. 46. Серия электронограмм, отражающих различные сечения обратной решетки микрокристаллов коффинита.

более мелких (сотые доли микрометров) округлых образований. В массивных частицах агрегатный поликристаллический характер виден в сколе на просвет. Реже в суспензии встречается коффинит в виде «шариков» или бесформенных мелких обломков. В отличие от уранинита и браннерита коффинит во всех анализировавшихся образцах экзогенных руд никогда не был электронно-аморфным.

Коффинит однозначно диагностируется микродифракционным методом по характерным кольцевым картинкам или набору точечных электронограмм (рис. 46). Среди последних наиболее часто встречаются плоскости (100)* и (021)* обратной решетки, что позволяет говорить о наличии спайности или отдельности в микрокристаллах коффинита по плоскостям (100) и (052) соответственно. Анализ точечных электронограмм коффинита показывает, что во многих случаях проявляются запрещенные рефлексы (простр. гр. $I4_1/amd$), например 002 (см. рис. 46).

Весьма слабая интенсивность таких отражений по сравнению со всеми другими рефлексами дифракционной картины, а также присутствие в структуре коффинита тяжелого элемента — урана позволяют связывать появление запрещенных рефлексов с эффектом вторичной дифракции.

Просмотр серии образцов и параллельное изучение вещественного состава руд рентгеновскими методами показали, что даже в тех случаях, когда коффинит имеет подчиненное значение, а основная масса руды представлена плохо окристаллизованным рентгено-аморфным уранинитом (урановые черни), с помощью рентгеновских ди-

фракционных методов можно регистрировать лишь хорошо окристаллизованный коффинит. Поэтому только структурно-дифракционная диагностика минеральных форм может быть ошибочной, так как характеристика состава руд будет неполной. Для объективной диагностики минерального состава тонкодисперсных экзогенных руд необходимо использовать аналитические возможности просвечивающего электронного микроскопа.

Р-содержащий коффинит. После первых находок в некоторых месторождениях фосфата четырехвалентного урана — нингиюита был проведен целенаправленный поиск этого минерала в рудных участках, где прослеживается четкая положительная корреляция урана и фосфора. В процессе такого исследования анализировалось большое число рудных проб. Получены новые интересные данные о коффините, а именно: почти во всех пробах был обнаружен коффинит, по форме очень похожий на нингиюит. Микрокристаллы коффинита размером от 0,5 до 2 мкм встречаются в виде игольчатых, веретенообразных или овальных частиц (рис. 47). Обычно это плотные частицы, дающие точечные дифракционные картины, отвечающие различным плоскостям обратной решетки коффинита (110)*, (100)*, (021)* и др. В нескольких пробах коффинит представлен массивными веретенообразными частицами и овальными зернами или их обломками с разрушенной как бы «изъеденной» серединой, что указывает на существовавший в природных условиях процесс переработки рудного вещества — природное «выщелачивание».

Анализ элементного состава такого коффинита с помощью энергодисперсионной приставки «Кевекс» показал, что в состав частиц, помимо характерных для этого минерала катионов U и Si, входят также P и иногда Fe. Содержание же P и Fe в веретенообразных и овальных микрокристаллах изученных коффинитов менялось от образца к образцу (рис. 48). Это позволило предположить, что указанные элементы в структуру коффинита не входят. Для доказательства был проведен эксперимент по избирательному выщелачиванию P и

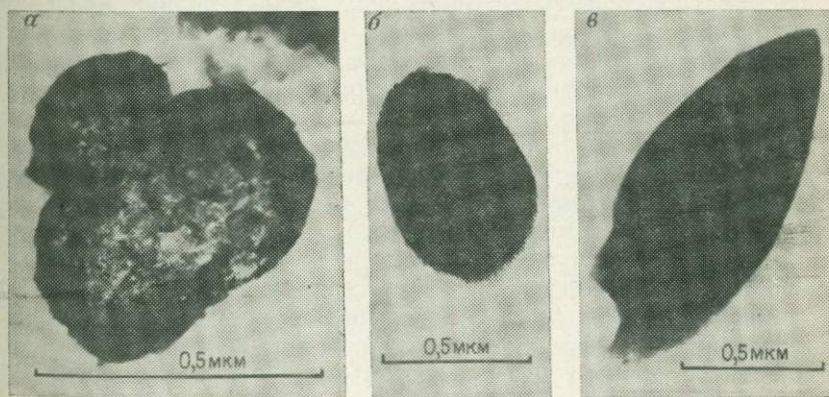


Рис. 47. Овальные (а, б) и веретенообразные (в) частицы Р-содержащего коффинита

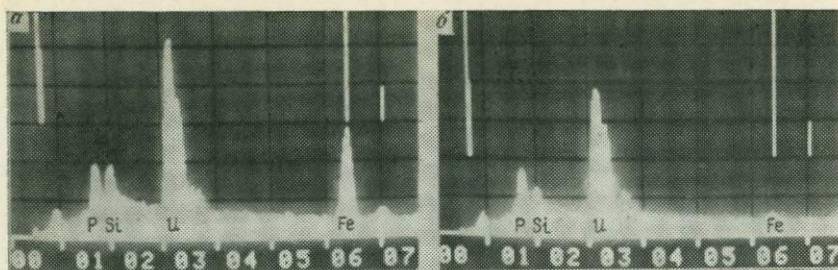


Рис. 48. Энергодисперсионные спектры различных (а, б) Р-содержащих коффицитов

Fe частиц коффинита с применением 5—10 %-ной HCl. Учитывая малую массу образца, выщелачивание велось непосредственно на сеточке с приготовленным суспензионным препаратом. Капля слабой соляной кислоты наносилась на препарат и через 30 с оттягивалась фильтровальной бумагой. Остатки кислоты отмывались путем погружения всей сеточки в бюкс с дистиллированной водой. Препарат высушивался, и состав микрокристаллов коффинита анализировался с помощью микрозондовой приставки «Кевекс». Многократное повторение всей процедуры выщелачивания с обязательным контролем состава частиц показало, что при обработке препарата раствором HCl с объемным соотношением воды и кислоты 10:1 в течение 1,5—2 мин форма исходных микрокристаллов коффинита сохраняется (см. рис. 47). Одновременно происходит избирательное выщелачивание Fe (легче), P, Ca; уменьшается содержание урана. После выщелачивания соотношение пиков кремния и урана аналогично их соотношению в образце «чистого» коффинита, не содержащего ни P, ни Fe.

Электронogramмы от выщелоченных частиц, полученные при обычном и наклонном положениях препарата, отражают различные сечения обратной решетки и однозначно характеризуют коффинит с параметрами тетрагональной ячейки $a=b=0,69$ нм; $c=0,62$ нм; пространственная группа $I4_1/amd$. Отсюда следует, что использованный режим выщелачивания на структуру коффинита не влияет (либо это влияние незначительно).

Характер взаимоотношения P, Fe и ушедшего при выщелачивании урана с коффинитом долгое время оставался не ясен. Установленный ранее эффект присутствия в частицах «посторонних» для структуры данного минерала элементов (при фазовом превращении урановых слюдок в уранинит) позволял обоснованно предполагать возможное образование этого морфологического типа коффинита в качестве псевдоморфозы по нингиоиту. В настоящее время это предположение подтверждено дифракционными методами исследований.

Нингиоитоподобную форму микрокристаллов коффинита можно рассматривать как наследственную, что подтверждает близость параметров координатных граней (010) нингиоита ($a=0,677-0,69$ нм; $c=0,63-0,637$ нм) и коффинита ($a=0,69-0,7$ нм; $c=0,621-$

0,631 нм). Неодинаковые содержания Р и Fe в веретенообразных частицах коффинита как в разных, так и в одном образце, по-видимому, указывают на некоторое различие в скорости или длительности выноса этих элементов растворами, под влиянием которых и происходит фазовое преобразование нингиюита в коффинит.

Коффинит, содержащий в составе фосфор, характерен для широкого круга экзогенных месторождений и различных типов руд. Так, для одного из регионов (с положительной корреляцией Р и U), где выделяются месторождения с рудами чисто коффинитовыми, чисто фосфат-нингиюитовыми, а также смешанными коффинит-смолковыми, в коффините постоянно фиксируется фосфор, а форма его кристаллов всегда веретеноподобная. Таким образом, состав коффинита отражает общую «зараженность» фосфором всего региона. Минеральный состав руд этого региона позволил предположить, что Р-содержащий коффинит — промежуточная минералогическая разность между нингиюитом и коффинитом, отражающая псевдоморфное замещение фосфата U^{4+} силикатом. Отсюда следует, что Р-содержащий коффинит служит минералогическим индикатором, характеризующим вполне определенные геохимические условия среды и смену процессов минералообразования.

Нингиюит. Одним из наиболее значительных результатов изучения тонкодисперсных минералов в рудах экзогенных урановых месторождений комплексом методов электронной микроскопии является повторное открытие нингиюита и нингиюитовых руд.

Фосфаты U^{4+} были открыты примерно в одно время с силикатами U^{4+} . Первое упоминание об одном из них — лермонтовите было сделано В. Г. Мелковым на Первой Женевской конференции по использованию атомной энергии в мирных целях в 1955 г. Первая публикация о коффините также относится к 1955 г.

В 1957 г. в Японии на экзогенном месторождении Нингию-Тоге впервые был установлен фосфат U^{4+} , являющийся основным рудным компонентом неокисленной части месторождений и назван нингиюитом.

Он обнаружен в четвертичных конгломератах (формация Нингию-Тоге), залегающих на эродированной поверхности меловых гранитов; покрывает пирит или апатит либо выполняет пустоты и трещинки в гальке. В проходящем свете коричневато-зеленый или коричневый со слабым плеохроизмом — более темный по N_g . Угасание параллельное, удлинение положительное. Средний показатель преломления $n_{cp} = 1,64$. Рентгенограмма минерала сходна с рентгенограммой рабдофана, но в отличие от последнего нингиюит относится к ромбической сингонии. Предполагалась пространственная группа $P 222 (D_2^1)$. Размеры элементарной ячейки: $a = 0,678 \pm 0,003$ нм; $b = 1,21 \pm 0,005$ нм; $c = 0,638 \pm 0,003$; $z = 3$.

Учитывая возможное присутствие редких земель, Т. Муто предлагалась следующая формула нингиюита: $Ca_{1-x}U_{1-x}TR_{2x} [P(O, OH)_4]_2 \times \times 1 - 2H_2O$ или $(Ca, U, TR)P(OH) \cdot 0,5 - 1H_2O$.

Первая публикация о нингиюите появилась в 1959 г. Дальнейшая история развития исследований коффинита и нингиюита резко различна. Если открытие коффинита сразу нашло широкий отклик сре-

ди исследователей и публикация различных сведений об этом минерале со времени первой публикации идет по восходящей линии, а сам минерал завоевал прочное признание как равноправный наравне с окислами урана компонент первичных руд гидротермальных и экзогенных месторождений, то с нингиоитом все гораздо сложнее. С момента первой публикации почти 20 лет нингиоит оставался монопольным открытием Японии.

Использование комплекса методов просвечивающей электронной микроскопии (суспензии, реплики, микродифракция и микрозондовый анализ) позволило в 1977 г. впервые в СССР (вторая находка в мире) обнаружить и детально изучить нингиоит в тонкодисперсной минеральной смеси.

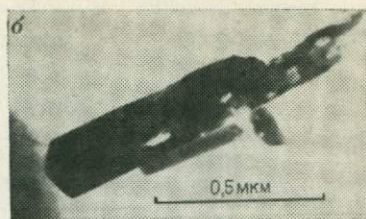
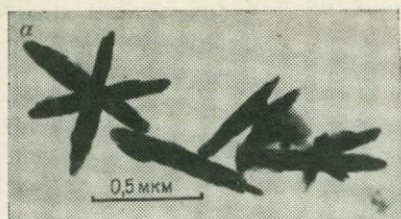
В основном величина нингиоита в изучавшихся пробах не достигала 1 мкм, а максимальная не превышала 1,5 мкм. При изучении образцов методом суспензий с обнаруженных в препарате микрокристаллов нингиоита последовательно фиксировались их изображение, микродифракционная картина и микрорентгеноспектральные характеристики.

Во всех образцах руд из различных месторождений нингиоит представлен вытянутыми кристалликами игльчато-веретенообразной формы, иногда слегка уплощенными с достаточно четко проявленными гранями и ограниченными вершинами. Часто встречаются звездчатые сростки нингиоита, размеры которых меняются от 0,5 до 2 мкм (рис. 49).

Микродифракционные картины, соответствующие микрокристаллам нингиоита при различных наклонах кристаллов к электронному лучу (рис. 50), позволили определить элементарную ячейку нингиоита с параметрами: $a=0,676$, $b=1,2$, $c=0,64$ нм, которые практически не отличаются от ранее опубликованных. Однако анализ наблюдаемых отражений дал возможность уточнить пространственную группу для этого минерала. Вместо примитивной ячейки, предложенной японскими авторами, установлена базоцентрированная. Найденный закон погасаний ($hkl=h+k$; $okl=k$; $hol=h$; $hko=h+k$; $hoo=h$; $oko=k$) характеризует одну из пространственных групп с базоцентрированной решеткой ромбической сингонии: $C222$; $Cmm2$; $Cm2m$; $Cmmm$. С целью получения сравнительных дифракционных характеристик был изучен образец, содержащий нингиоит и являющийся частью тех образцов, которые описаны Т. Муто. Образец любезно представил ИГЕМу д-р Т. Ватанабе. Зафиксированные удлиненные кристаллы нингиоита дали те же микродифракционные картины, что и отечественные минералы, и подтвердили установленный закон погасаний для этого минерала. В составе отдельных частиц установлены Р, U, Са.

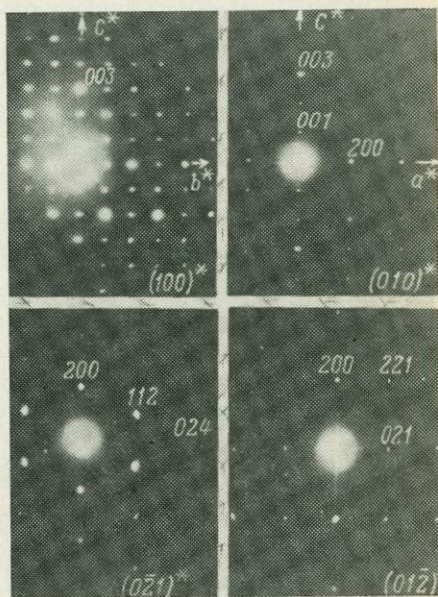
При микрорентгеноспектральном анализе отечественных образцов, проведенном с помощью электронного микроскопа, обнаружены характерные для этого минерала элементы: Р, U и Са (рис. 51, а, б).

При расчете микрорентгеноспектральных характеристик на атомные соотношения в качестве эталона использовалась хорошо проанализированная урановая слюдка — метаотенит, в состав которой входят те же элементы. Микрозондовый эксперимент проводился при

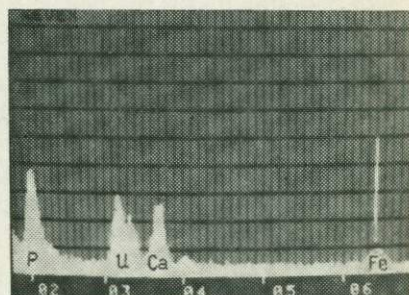
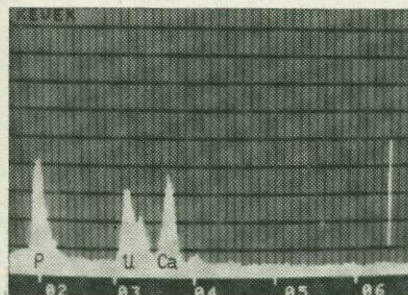


↑
Рис. 49. Микрокристаллы и сростки ниингнита:
a — безжелезистого, *b* — железосодержащего

→
Рис. 50. Серия электронограмм, отражающих различные сечения обратной решетки ниингнита



→
Рис. 51. Энергодисперсионные спектры ниингнита
a — безжелезистого, *b* — железосодержащего
↓



одинаковом токе пучка и токе загрузки детектора для частиц стандарта и изучаемого образца, которые выбирались приблизительно одинакового размера. Указанная методика эксперимента позволила без расчета поправочных коэффициентов определить полуколичественные соотношения атомных количеств в изучаемом нингионите. Колебание $P:U:Ca$ составило $2:0,6 \div 0,9:1,4 \div 1,1$, т. е. замечено увеличение содержания кальция по сравнению с ураном. Поэтому взяв за основу формулу нингионита, предложенную Т. Мутто с соавторами, и учтя полученные атомные соотношения, можно вывести такую формулу минерала: $Ca_{2-x}U_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, где $x \leq 1$.

Применяемый комплексный метод изучения нингионита позволил установить новую разновидность этого минерала, содержащую железо (см. рис. 51, б). Следует отметить, что в первой публикации о нингионите (1959 г.) при химическом анализе обогащенной пробы было обнаружено присутствие железа (до 4,8 %), которое, наряду с другими компонентами, автор отнес к примеси за счет несовершенства очистки образца от посторонних минералов.

Впервые железосодержащий нингионит был определен в коре выветривания сложного состава, развитой по рудовмещающей глинисто-карбонатной толще осадочных пород. Здесь по песчаникам и хемогенным известнякам образовались щебенистые и глинисто-карбонатные коры выветривания; по глинистым и углисто-глинистым пиритсодержащим сланцам, чередующимся с пачками пелитоморфных углистых известняков, образуются преимущественно структурные коры выветривания. Глубина распространения таких площадных кор выветривания составляет 100—150 м от современной поверхности. Вдоль зон разрывных нарушений линейные коры выветривания распространяются до глубины 250 м.

Наиболее богатые рудные участки приурочены к своеобразным зонкам вторичного обогащения, где окисленные участки с рыжими гидроокислами железа и каймой обеления сменяются переотложенными пиритом и тонкодисперсной урановой минерализацией, тяготеющей к прослоям органики. Здесь нингионит осаждался из слабощелочных растворов, близких к нейтральным.

Железосодержащий нингионит в препаратах (см. рис. 49, б) представлен удлиненными по оси c микрокристаллами с достаточно четко проявленными гранями (в отличие от игольчато-веретенообразной формы безжелезистой разновидности этого минерала) и часто образует звездчатые сростки (см. рис. 49, а). Кристаллы железистого нингионита, как правило, имеют вытянутую форму, причем их длина в 5—6 раз больше ширины.

Микродифракционные картины, полученные от микрокристаллов железистого нингионита при перпендикулярном положении электронного луча к поверхности препарата, обычно отвечали плоскости $(010)^*$ его решетки (см. рис. 50), что указывает на преимущественное развитие граней (010) кристаллов этого минерала, которыми он и располагается на препарате параллельно пленке-подложке и перпендикулярно пучку электронов.

Для безжелезистой разновидности более характерны микродифракционные картины (см. рис. 50), отвечающие плоскостям (100) , что, по-

видимому, связано с уплощением веретенообразных кристаллов по этим плоскостям. Приблизительно одинаковые геологические условия образования железистой и безжелезистой разновидностей нингиюита (характерные для месторождений рыхлого осадочного чехла) позволяют предположить, что морфологические различия связаны с присутствием (или отсутствием) атомов железа в структуре нингиюита, а не с условиями его образования.

Подобное предположение подтверждается и фактом обнаружения железистого нингиюита такой же вытянутой формы в пробах, где он формировался в условиях значительно повышенной щелочности.

При расчете микродифракционных картин, отображающих различные сечения обратной решетки Fe-нингиюита, определены следующие параметры элементарной ячейки: $a=0,676\pm 0,003$, $b=1,2\pm 0,005$, $c=0,637\pm 0,003$. Они не отличаются от параметров безжелезистой разновидности. Во всяком случае возможные изменения параметров решетки лежат в пределах ошибки измерения. По-видимому, Fe изоморфно замещает Са в структуре нингиюита, что подтверждается уменьшением пика Са в спектре железосодержащего нингиюита (см. рис. 51, б) по сравнению со спектром безжелезистой его разновидности (см. рис. 51, а) и одновременно появлением пика Fe. С учетом данных Т. Муто предлагается следующая формула минерала: $(Ca, Fe)_{2-x}U_x[P(O, OH)_4]_2 \cdot H_2O$, где $x \leq 1$. Для существенно обогащенного образца безжелезистого нингиюита получена рентгеновская дифрактограмма и уточнены параметры элементарной ячейки: $a=0,676$, $b=1,18$, $c=0,63$ нм.

Проведенное в СССР изучение нингиюита с применением КМЭМ послужило началом для постановки аналогичных работ за рубежом.

Нингиюит как существенная часть руд экзогенных месторождений был обнаружен в ЧССР, а в качестве основной рудной фазы — в Канаде.

Достаточно многочисленные к настоящему времени находки нингиюита в месторождениях так называемого осадочного генезиса и в зоне вторичного обогащения гидротермальных месторождений позволяют говорить о высаживании минерала из слабокислых, нейтральных и щелочных вод, наиболее обычных для месторождений осадочного чехла. В качестве примера можно сослаться на данные о нингиюите, опубликованные в 1978 г. в СССР, на статьи Б. Шарма и др.

5. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ЛОКАЛЬНЫЙ МЕТОД

Общая характеристика метода

Метод позволяет проводить качественный и количественный анализы химического состава минералов на элементы от бора ($z=4$) до урана ($z=92$) с объемной локальностью в несколько кубических микрометров. Минимальная масса вещества, которую можно обнаружить (абсолютная чувствительность), составляет 10^{-9} — 10^{-15} г. Относительная чувствительность, определяющая минимальное содержание элемента, которое можно обнаружить при равномерном рас-

пределении в минерале, находится в интервале 0,1—0,001 % в зависимости от элемента и условий анализа.

Воспроизводимость определений составляет 1—2 %, а правильность зависит от методики анализа, качества полировки образца, способа расчета поправок, используемых стандартов, условий анализа и может укладываться в допуск для III категории классификации [34].

Высокая локальность метода обеспечивает принципиальную возможность получения растровых изображений исследуемого объекта во вторичных, обратно-рассеянных, поглощенных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении. Эти изображения содержат информацию о морфологии выделений минералов, пространственных и временных взаимоотношениях отдельных минералов, об особенностях их микростроения и распределения в них элементов.

Важными достоинствами метода являются: возможность проводить исследования зерен и включений минералов непосредственно в аншлифах и комбинированных шлифах без выделения их из вмещающей породы; прицельность метода, т. е. возможность выбора для анализа того или иного зерна минерала или включения и постоянного контроля зоны анализа с помощью оптического микроскопа (увеличение порядка 300—400 раз); в процессе анализа большинство минералов не претерпевают заметных изменений и могут использоваться для повторного анализа на микроанализаторе или другими методами.

Основы рентгеноспектрального локального анализа

Рентгеноспектральный локальный метод основан на возбуждении в исследуемом образце характеристического и тормозного рентгеновского спектра с помощью тонкого электронного пучка (зонда) с ускоряющим напряжением 5—50 кэВ. Длина волны (энергия) линии характеристического спектра однозначно определяет порядковый номер элемента, а интенсивность излучения зависит от содержания элемента в образце. Для разложения спектра по длинам волн, выделения излучения данной длины волны и измерения ее интенсивности используются рентгеновские спектрометры.

В кристалл-дифракционных спектрометрах это осуществляется на основе закона Вульфа-Брегга

$$n \lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — порядок отражения; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; d — межплоскостное расстояние кристалл-анализатора, нм; θ — угол падения (отражения) рентгеновского излучения к плоскости кристалла, градусы. По углу θ можно однозначно установить длину волны, а значит и порядковый номер элемента.

В энергетических спектрометрах идентификация элемента осуществляется с помощью многоканального амплитудного анализатора по энергии характеристической линии элемента, равной $E = 1/\lambda$.

Электронный пучок образуется и формируется в электронно-оптической системе прибора (рис. 52). Источником электронов служит электронная пушка, включающая вольфрамовую нить накала V-образной формы, управляющий электрод Винельта и анод. Для полу-

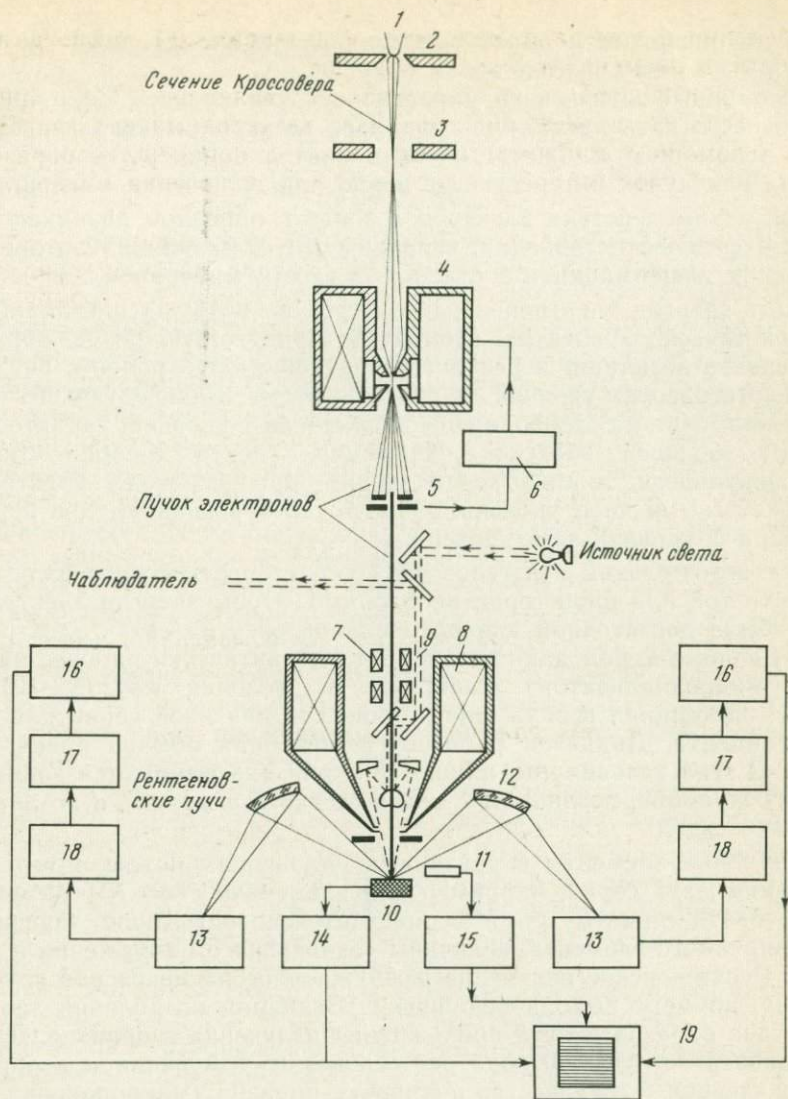


Рис. 52. Принципиальная схема рентгеновского микроанализатора.

1 — нить накала; 2 — электрод Винельта; 3 — анод; 4 — конденсорная линза; 5 — диафрагмы; 6 — устройство стабилизации тока зонда; 7 — отклоняющая система; 8 — объективная линза; 9 — путь прохождения света оптического микроскопа; 10 — образец; 11 — детектор обратно-рассеянных и вторичных электронов; 12 — кристалл-анализатор спектрометра; 13 — пропорциональные счетчики; 14 — усилитель тока поглощенных электронов; 15 — усилитель видеосигнала; 16 — счетчик импульсов; 17 — дискриминатор; 18 — усилитель; 19 — катодно-лучевая трубка

чения интенсивной термоэлектронной эмиссии нить накала нагревается до температуры порядка 2700 К. Испускаемые нитью электроны ускоряются электрическим полем между нитью и анодом и стягиваются в относительно узкий (несколько десятков микрометров в диаметре) пучок-кроссовер. Электронные линзы фокусируют этот

пучок на поверхности образца в тонкий луч (зонд) диаметром порядка 0,7—1 мкм при токе зонда (10÷20) нА.

С помощью оптического микроскопа с увеличением 300—400 раз можно наблюдать место, куда попадает электронный зонд на образце, а с помощью микрометрических винтов перемещать образец и ставить под пучок интересующее зерно или включение минерала.

При взаимодействии электронов зонда с образцом возникают некоторые физические явления, используемые в микроанализаторе для получения информации о составе и строении минералов.

Часть энергии электронов расходуется на возбуждение линий характеристического спектра элементов, присутствующих в образце. Этот спектр возникает в результате удаления электронов с внутренних энергетических уровней за пределы атома и последующего перехода электронов на освободившиеся вакансии с уровней, характеризующихся меньшей энергией. Например, спектр *K*-серии состоит из совокупности линий, возникающих при переходе электронов с уровней *L* и *M* на *K*-уровень, линии *L*-серии возникают при переходе с *M*- и *N*-уровней на *L*-уровень.

Для возбуждения рентгеновского характеристического излучения элемента той или иной серии необходимо, чтобы энергия электронов пучка была достаточной для преодоления энергии связи электронов этого уровня с ядром данного элемента. Практически рабочее напряжение микроанализатора выбирают из условия $E_0 \geq (2 \div 10) \cdot E_c$, где E_c — потенциал возбуждения линии той или иной серии для данного элемента. Диапазон рабочего напряжения обычно равен 10—30 кВ. В этих условиях по линиям *K*-серии анализируются элементы от $z=4$ до $z=30$, по линиям *L*-серии от $z=30$ до $z=74$ и по линиям *M*-серии с $z > 70$.

Граничные элементы в указанных диапазонах можно определять по линиям двух серий, например для элементов с $z=70—74$ можно использовать линии *L*- или *M*-серий. Интенсивность линии зависит от анализируемого элемента, величины ускоряющего напряжения и тока зонда. Рентгеновское излучение, возбужденное на некоторой глубине образца, по мере выхода ослабевает. Величина ослабления зависит от состава образца и пути прохождения излучения в образце. Длина пути зависит от угла выхода рентгеновского излучения и в определенной степени — от качества полировки образца (микрораковин, микроцарапин и других дефектов полировки). Поэтому для количественного анализа поверхность образцов должна иметь безрельефную полировку.

Не все электроны пучка участвуют в возбуждении рентгеновского излучения. Часть из них в результате упругого столкновения с атомами элемента отклоняются от своего первоначального направления вплоть до выхода из образца без потери или с частичной потерей энергии. Такие электроны называются обратно-рассеянными. Количественно это явление характеризуется коэффициентом обратного рассеяния η , показывающим, какая доля электронов первичного пучка покидает образец, не участвуя в возбуждении рентгеновского спектра. Коэффициент η зависит от порядкового номера элемента. До

$z \approx 30$ он возрастает примерно линейно с увеличением z ; при больших z линейность нарушается. В области высоких значений z коэффициент обратного рассеяния стремится к величине 0,5—0,52. В образцах сложного состава для него справедливо равенство

$$\eta_{\text{об}} = \sum_{i=1}^n \eta_i C_i,$$

где $\eta_{\text{об}}$, η_i — коэффициенты обратного рассеяния соответственно для многокомпонентного образца и для i -го элемента; C_i — содержание i -го элемента, отн. доли.

Необходимо отметить, что рассеяние электронов приводит к расширению зоны анализа по сравнению с площадью сечения зонда. Это принципиально ограничивает локальность метода. Уже при диаметре зонда 1 мкм локальность наряду с размером зонда в значительной мере определяется зоной рассеяния электронов. Размеры зоны зависят от энергии электронов и плотности образца. Чем выше ускоряющее напряжение и плотность, тем больше зона рассеяния.

Зависимость числа обратнорассеянных электронов от состава образца лежит в основе получения изображения в обратнорассеянных электронах. Изображения получают при сканировании электронного зонда построчно и по кадрам некоторой площади образца с одновременным поступлением модулирующего сигнала на катодно-лучевую трубку, на экране которой наблюдают изображение. В зависимости от характера модулирующего сигнала изображение может быть в обратнорассеянных, поглощенных, вторичных электронах или в рентгеновском характеристическом излучении (рис. 53).

Так как число обратнорассеянных электронов зависит от среднего порядкового номера образца, то на изображении минералы с большей плотностью будут иметь более темную окраску по сравнению с минералами с меньшей плотностью (см. рис. 53, а). В микроанализаторах обычно предусматривается изменение полярности сигнала изображения, и тогда соответственно окраска минерала на изображении и плотность изменяются на обратные.

Электроны зонда, потерявшие в образце свою энергию, называются поглощенными. Их число в относительных долях равно $1 - \eta$. Принципиально изображение в поглощенных электронах несет ту же информацию, что и изображение в обратнорассеянных.

Электроны зонда могут выбивать электроны с внешних энергетических уровней атома образца за его пределы. Эти электроны называются вторичными. Энергия вторичных электронов невелика. Поэтому они эмитируются главным образом с поверхностью слоя образца, непосредственно с площади, которую занимает электронный зонд. Число вторичных электронов, достигающих детектора (прибора, который их регистрирует), зависит от состояния поверхности образца. Поэтому контрастность изображения двух минералов во вторичных электронах определяется только различием их рельефа. Непосредственно изображение во вторичных электронах не несет информации о составе образца. Принципиально разрешение во вторичных электронах обусловлено размером зонда, который на современных микроанализаторах может достигать 15 нм.

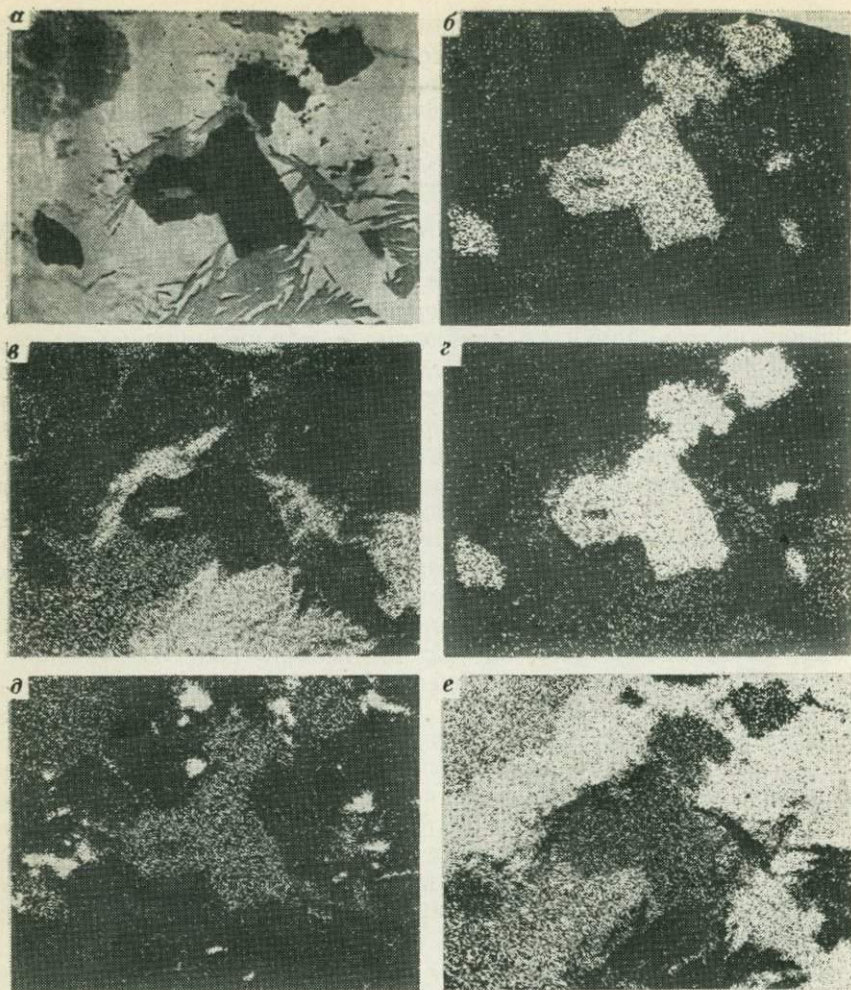


Рис. 53. Растровые изображения полированной поверхности аншлифа из ураноносных альбититов ($\times 800$):

a — в поглощенных электронах темные крупные выделения — браннерит, серые волокнистые кристаллы — гематит среди хлорита и альбита; *b-e* — в рентгеновском характеристическом излучении соответственно Ti, Fe, U, Ca и Si; выделениям браннерита соответствуют высокие содержания U, Ti и низкие — Fe, Ca, Si

Если в растровом режиме электронного зонда на катод электронно-лучевой трубки подать сигнал с выхода амплитудного анализатора спектрометра, настроенного на аналитическую линию элемента, то на экране трубки получим изображение объекта в рентгеновском характеристическом излучении данного элемента. Сигнал с амплитудного анализатора поступает в виде короткого во времени импульса, поэтому на экране при достаточно медленной развертке он дает светящуюся точку, возникающую в момент попадания рентгеновского кванта в детектор, в результате чего участкам образца с высоким содержанием элемента соответствует большее число точек на изобра-

жении. Различие в содержании элемента на отдельных участках изображения фиксируется как различие в среднем числе точек, приходящихся на единицу площади (см. рис. 53, б). Визуально на изображении можно различать только существенные изменения в содержании элемента.

Растровые изображения в электронах и характеристическом рентгеновском излучении широко используются в практике исследований минералов на микроанализаторе. Изображения в электронах позволяют наблюдать морфологию выделения минералов, дают информацию об особенностях их микростроения (степени однородности — неоднородности, зональности), о пространственных и временных взаимоотношениях минералов, степени изменения и разрушения минерала. Изображение в рентгеновском характеристическом излучении дает качественную картину о распределении элемента в пределах сканируемой площади образца, позволяет судить о содержании элемента в одних участках образца по отношению к другим. Необходимо отметить, что оценивать содержания различных элементов путем сравнения двух изображений в большинстве случаев невозможно.

Для количественной оценки содержания определяемого элемента интенсивность его аналитической линии на образце сравнивается с интенсивностью линии на стандарте

$$C_{i\text{об}} \approx (I_{i\text{об}}/I_{i\text{ст}}) C_{i\text{ст}},$$

где $C_{i\text{об}}$, $C_{i\text{ст}}$ — содержание определяемого i -го элемента в образце и стандарте; $I_{i\text{об}}$, $I_{i\text{ст}}$ — замеренная на микроанализаторе интенсивность линии на образце и стандарте. Интенсивность измеряется в идентичных условиях.

В связи с тем что эффективность возбуждения и величина ослабления интенсивности по мере выхода из образца зависят от его состава, приведенное уравнение для определения $C_{i\text{об}}$ справедливо только в частном случае, когда анализируемый образец и стандарт имеют близкий химический состав. В общем же случае выражение для расчета содержания имеет вид

$$C_{i\text{об}} = (I_{i\text{об}}/I_{i\text{ст}}) C_{i\text{ст}} \cdot K_{pi},$$

где K_{pi} — поправочный коэффициент, учитывающий различие условий возбуждения и поглощения характеристической линии в образце и стандарте. Для вычисления K_{pi} в настоящее время наиболее широко используется способ теоретических поправок, когда общая поправка находится умножением трех поправок: на поглощение, атомный номер и дополнительное флуоресцентное возбуждение. Поправки рассчитываются по достаточно сложным формулам. Чтобы получить значение поправки, необходимо знать содержание всех основных компонентов образца, в том числе и определяемого элемента. Для решения общего уравнения с учетом поправочного коэффициента существуют два способа: способ гипотетического состава и способ последовательных приближений. В первом способе на основании экспериментально замеренных интенсивностей, опыта аналитика, информации об анализируемом минерале из других источников задаются гипотетическими содержаниями основных компонентов. Если не-

которые элементы, например бор, бериллий, кислород, на микроанализаторе не определяются, то их содержаниями задаются по информации из других источников. Содержание кислорода, например, находится по наиболее вероятной валентности элемента. Для данного гипотетического состава по соответствующим выражениям рассчитываются поправочные коэффициенты и с учетом этих данных устанавливается содержание анализируемых элементов. Найденные для основных элементов содержания сопоставляются с гипотетическими, и если они окажутся близкими, то рассчитанный состав принимается за истинный. Этот метод применяется при расчете с использованием беспрограммных миникомпьютеров.

Способ итераций используется при полностью автоматизированном (с помощью ЭВМ) расчете содержаний по соответствующим программам. Сущность способа состоит в том, что введенные в ЭВМ отношения интенсивностей $J_{iоб}$ и $J_{iст}$, умноженные на величину $C_{iст}$, в соответствии с программой нормируются до суммы элементов, равной 100 %. Для нормированного состава ЭВМ по заданному алгоритму рассчитывает поправки для каждого анализируемого элемента, затем эти отношения умножаются на величину найденной поправки. На этом заканчивается первый шаг операций. Цикл повторяется до тех пор, пока для каждого элемента не выполнится условие

$$C_i^n - C_i^{n-1} \leq \varepsilon,$$

где C_i^n , C_i^{n-1} — содержание i -го элемента на n -м и $n-1$ шаге итераций, отн. доли; ε — заданная величина ошибки, отн. доли.

Таким образом, для количественного анализа необходимо или определять все элементы на микроанализаторе, за исключением кислорода, или использовать содержание отдельных элементов из других источников.

Применение метода для решения различных геолого-минералогических задач

С помощью рентгеноспектрального локального метода решают широкий круг прикладных и научных геолого-минералогических задач. Данный метод позволяет проводить различные исследования.

1. Выявление формы нахождения урана в рудах. Диагностика урановых и урансодержащих минералов может проводиться по результатам качественного и количественного анализа химического состава, пересчета состава на кристаллохимическую формулу минерала. Качественную информацию о составе можно получить или путем измерения интенсивности линии отдельных элементов и определения содержания без учета поправок, или по изображениям минерала в рентгеновском характеристическом излучении и в электронах (см. рис. 53).

Урановые минералы нередко образуют между собой и с другими рудными и породообразующими минералами столь тонкие взаимные сростания, что в них трудно выделить гомогенные участки для ко-

личественного анализа. Как правило, это относится к продуктам гипогенного и гипергенного окисления и разрушения минералов, к продуктам распада твердых растворов. В таких случаях для решения вопроса о форме нахождения того или иного элемента часто используется запись интенсивности аналитической линии на ленте самописца при перемещении образца по заданному профилю. Если микроанализатор имеет два или более спектрометров, то интенсивность записывают одновременно для нескольких элементов. Один из основных минералообразующих элементов является контрольным или реперным. Если реперный и исследуемый элемент входят в разные группы кристаллохимической формулы, то их равномерное распределение или прямая зависимость при неравномерном распределении — необходимое условие вхождения элемента в структуру минерала. В противном случае исследуемый элемент относится к дисперсным включениям собственного минерала.

Когда реперный и исследуемый элементы в кристаллохимической формуле входят в одну группу, то обратная зависимость в распределении его с исследуемым элементом может быть и в случае вхождения элемента в минерал, и в случае образования механических включений собственных минералов. Достоверность вхождения элемента в минерал в этом случае доказывается равномерным распределением третьего элемента из другой группы.

В качестве реперного элемента может быть не только основной элемент исследуемого минерала, но и основной элемент предполагаемого примесного минерала. Например, при исследовании титанатов урана из альбититов было установлено неравномерное распределение свинца; корреляции в распределении свинца и урана не установлено. В то же время титанат содержит дисперсную вкрапленность галенита. Чтобы показать, что присутствие свинца в титанате урана не связано с галенитом, целесообразно проводить запись урана — свинца и свинца — серы.

2. Изучение морфологических особенностей минералов, их пространственных и временных взаимоотношений; получение информации о микростроении минерала (однородности, зональности, изменении химического состава в результате воздействия геологических процессов, выносе и привносе отдельных элементов).

Эта задача решается по растровым изображениям минералов в поглощенных, обратнорассеянных и вторичных электронах, а также в характеристическом рентгеновском излучении. Высокий средний порядковый номер урановых минералов обуславливает большую величину видеосигнала, что обеспечивает хорошую контрастность минералов урана на изображении по сравнению с другими рудными и пороодообразующими минералами. Следует отметить, что отражательная способность основных урановых минералов (настурана, браннерита, коффинита) изменяется в широких пределах и может быть очень близкой как между собой, так и с другими минералами, что существенно затрудняет их диагностику в отраженном свете оптического микроскопа. На рис. 54 отчетливо видно, что настуран имеет вид округлых выделений, окаймляющих титанат урана. Это свидетельствует о более позднем отложении настурана.

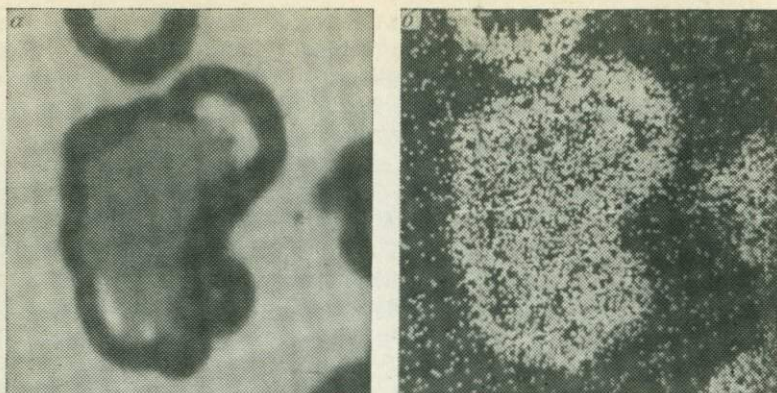


Рис. 54. Взаимоотношения титаната урана типа браннерита и настурана в рудах месторождения, связанного с альбититами.

Округлые выделения настурана вокруг браннерита: *a* — изображение в поглощенных электронах ($\times 400$), *b* — в характеристическом излучении урана

Сведения о временных взаимоотношениях минералов могут дополняться изображениями минералов в рентгеновском излучении. На рис. 55 показаны взаимоотношения ненадкевита (?) и циркона. Выделения циркона находятся внутри кристалла ненадкевита, который внедряется в циркон по периферии выделения. Распределение урана на изображении в рентгеновском излучении свидетельствует о том, что ненадкевит в циркон внедрился по микротрещинам минерала.

Изображения минерала в поглощенных, обратнорассеянных, вторичных электронах и в рентгеновском излучении несут информацию о микростроении минерала. Изображения в обратнорассеянных и поглощенных электронах дают наибольшую эффективность, когда отдельные выделения минерала или участки выделений существенно отличаются по среднему порядковому номеру.

Если неоднородное строение минерала обусловлено неравномерным распределением двух элементов близкого порядкового номера или элемента, абсолютное содержание которого достаточно невелико, более эффективно исследовать микростроение путем анализа изображения в рентгеновском излучении. На рис. 56 кристалл ненадкевита в обратнорассеянных электронах выглядит гомогенным, в то же время в распределении кальция наблюдается существенная неравномерность. В образцах ненадкевита из других участков месторождения отмечается неравномерное распределение свинца и серы, что связано с наличием в кристалле ненадкевита тонкой вкрапленности галенита. Детальное исследование показало, что галенит образовался за счет выделения радиогенного свинца из первичного уранинита.

Для исследования микростроения, выявления зависимости в распределении отдельных элементов целесообразно использовать запись интенсивности аналитических линий при линейном перемещении образца по выбранному профилю. На рис. 57 показано распределение

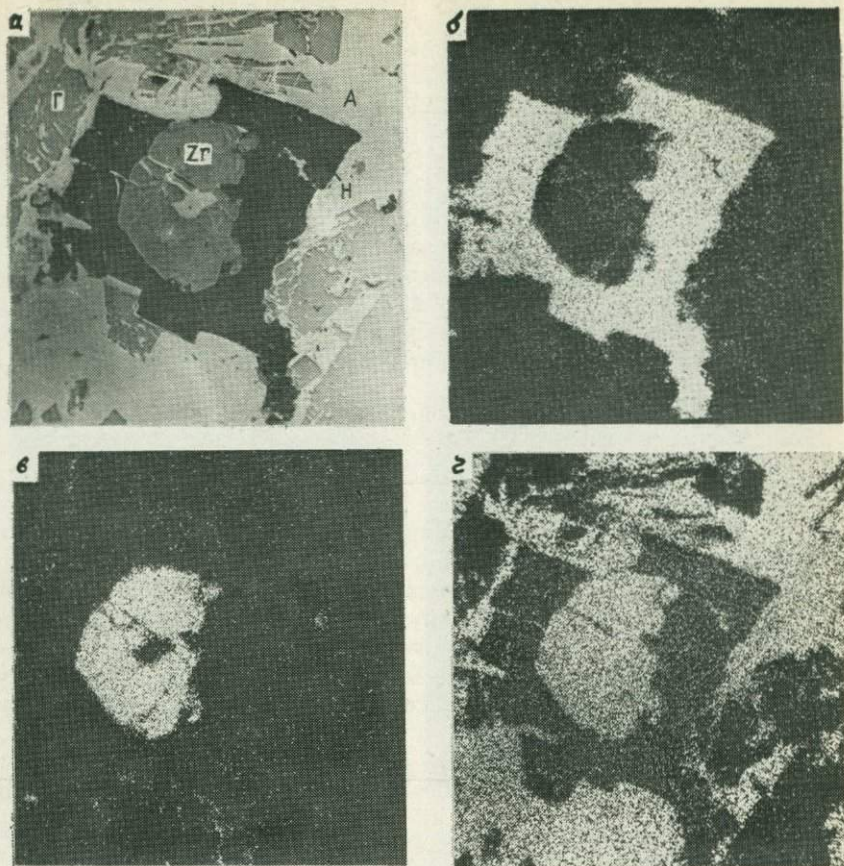


Рис. 55. Проникновение неадеквита в циркон по периферии зерна и микротрещинам.

а — изображение в поглощенных электронах ($\times 400$) — Zr — циркон, Г — гематит, А — альбит, Н — неадеквит (черное); *б-з* — изображение в рентгеновском характеристическом излучении: *б* — урана, *в* — циркония, *з* — кремния

интенсивности урана и титана в браннерите по линии, проходящей от центральной части выделения к периферии. В центре выделения, не затронутого процессом распада минерала, уран и титан распределяются равномерно. К краю зерна равномерность нарушается, в распределении урана и титана отмечается обратная зависимость: содержание урана уменьшается, а титана увеличивается. Это свидетельствует о том, что в процессе окисления и разрушения минерала выносится уран и накапливается двуокись титана.

Исследование микростроения урановых минералов, характера распределения в них основных компонентов в ряде случаев имеет решающее значение для оценки технологических свойств урановых руд. Известно, что присутствие титанатов урана ухудшает технологические свойства руд. Однако определяющий фактор технологично-

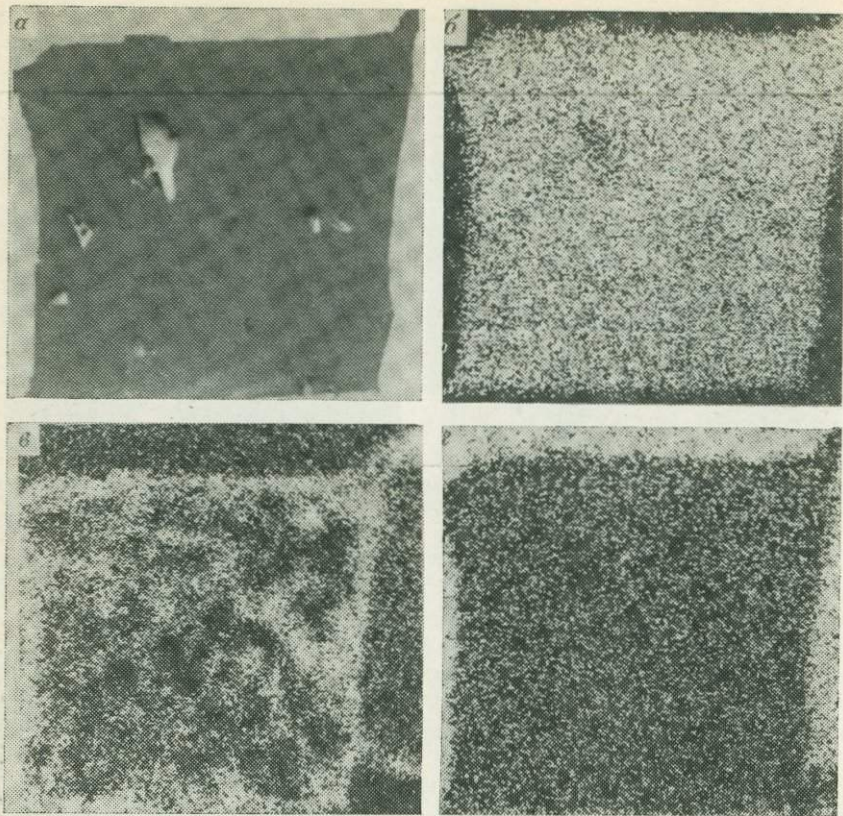


Рис. 56. Кристалл ненадевиты и распределение в нем урана, кальция и кремния. *a* — изображение в обратно-рассеянных электронах ($\times 500$); *б-г* — изображение в рентгеновском характеристическом излучении соответственно — урана, кальция, кремния

сти таких руд — степень окисленности титанатов урана. Руды, в которых эти минералы в значительной степени окислены и разрушены, не вызывают существенных технологических затруднений.

3. Качественное определение возраста минерализации. Подобная оценка основана на соотношении содержания урана и свинца, замещенных в гомогенных первичных минералах.

4. Выяснение соотношения четырех- и шестивалентного урана и кислородного коэффициента для безводных уранинитов и настуронов. Расчет содержаний UO_2 и UO_3 проводится на основе прямого определения содержаний кислорода и урана в минерале, а также содержаний примесных элементов. Для этого по валентности примесных элементов устанавливается концентрация кислорода, связанная с этими элементами, и находится содержание кислорода, приходящееся на уран. Отношение атомных количеств найденного кислорода и урана и представляет собой кислородный коэффициент. По значению кислородного коэффициента и общему содержанию урана можно найти содержание UO_2 и UO_3 . Точность определения кислородно-

го коэффициента 3—10 % отн. и в значительной степени зависит от состояния анализируемой поверхности минерала. Минерал должен быть однородным и устойчивым к термическому воздействию зонда при повышенных значениях тока.

В практике исследования минералов встречаются объекты, для которых рентгеноспектральный метод не позволяет однозначно решить некоторые вопросы, например вопрос о форме нахождения урана в окисленных тонкодисперсных минералах, когда пространственного разрешения зонда с учетом всех методических приемов недостаточно для выделения в них самостоятельных минеральных фаз. Метод этот достаточно сложный. Количественный анализ одного элемента возможен лишь при определении содержания всех основных компонентов. В связи с этим правильная постановка задачи исследования с учетом аналитических и технических возможностей метода, сочетание его с другими методами, соответствующий подбор материала — необходимые предпосылки для эффективного использования данного метода исследования.

6. МЕТОДЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РУД И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Изотопно-геохимические исследования способствуют решению таких важнейших проблем рудогенеза, как источник и природа рудогенных элементов, состав рудообразующих флюидов, физико-химическая обстановка среды, ход рудообразующих процессов, их направленность и полистадийное изменение при метаморфических преобразованиях пород и руд.

Большинство химических элементов состоит из смеси изотопов, т. е. элементов, имеющих одинаковый заряд ядра, но разные массы. Они находятся в различных процентных соотношениях. В настоящее время известно 264 стабильных и около 50 радиоактивных естественных изотопов [21, 33]. Практически при изучении рудных месторождений исследуют лишь немногие из них (свинец, сера, углерод, кислород и дейтерий). Эти элементы либо непосредственно входят в состав рудных минералов, либо входят в минералы, находящиеся в парагенетических ассоциациях с последними. В процессе рудогенеза

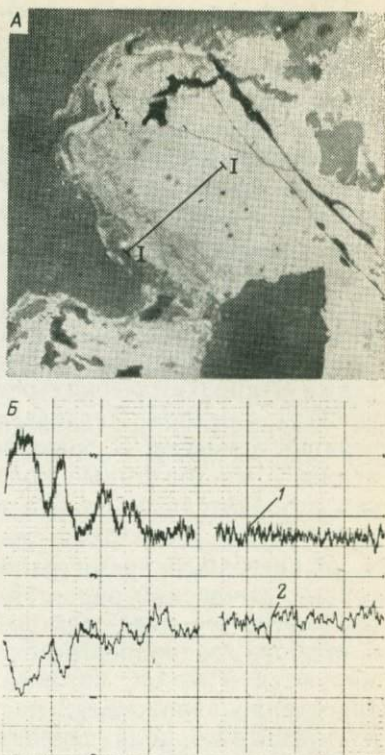


Рис. 57. Характер распределения урана и титана в браннерите от центральной части выделения к периферии.

А — аншлиф, отраженный свет ($\times 200$);
Б — кривые записи интенсивности линий:

1 — $Ti-K_{\alpha}$; 2 — $U-M_{\alpha 1}$; I—I — линия сканирования

происходит фракционирование изотопов. Наиболее ярко это видно у водорода, так как масса дейтерия на 100 % превышает массу протия; другие легкие элементы, такие, как кислород, сера и углерод, также дают значительные вариации изотопов. Изотопно-геохимический анализ базируется на предварительном минералого-петрографическом изучении рудовмещающих пород и руд, в которых при микроскопическом исследовании намечается определенная стадийность рудного процесса.

Принципы прецизионного масс-спектрометрического изотопного анализа легких элементов. Большинство легких химических элементов содержит несколько стабильных изотопов. При некоторых физических процессах, таких, как испарение, плавление, растворение, кристаллизация, диффузия, а также и при химических реакциях, возникает некоторое фракционирование изотопов. Разделение изотопов тем больше, чем больше их разница в массах. В большинстве процессов участвуют не отдельные атомы, а многоатомные молекулы. Относительная разница в их массах незначительна, но она приводит к ощутимому разделению изотопов легких элементов.

В настоящее время наиболее точным методом определения изотопных отношений является масс-спектрометрический метод. Анализ проводится на масс-спектрометрах. Химическое соединение вводится в прибор, где подвергается ионизации. Образовавшиеся ионы формируются в пучок, который направляется в магнитное поле, где траектория заряженных частиц (ионов) искривляется. При выходе из магнитного поля первоначальный пучок ионов оказывается разделенным на ряд пучков, в каждом из которых сгруппировались ионы одной массы. Эти пучки ионов регистрируются на коллекторе и отвечают количеству ионов определенной массы. Их соотношение характеризует содержание изотопов в анализируемом образце. Для измерений может использоваться любой промышленный двухлучевой изотопный масс-спектрометр типа МИ. Неотъемлемой частью является специальная двухканальная система ввода образца в прибор.

Для повышения точности определения изотопных отношений применяется относительный метод измерений и, при котором результатом анализа является не абсолютное значение содержания изотопов в образце $\left(\frac{x^*}{x}\right)$, а отклонение δ от некоторого значения, принятого за стандартное $\left(\frac{x^*}{x}\right)_{ст}$, выраженное в процентах.

$$\delta x^* = \frac{\left(\frac{x^*}{x}\right)_{пр} - \left(\frac{x^*}{x}\right)_{ст}}{\left(\frac{x^*}{x}\right)_{ст}} \cdot 100,$$

где x^* — малораспространенный изотоп.

Хотя некоторые элементы представлены более чем двумя стабильными изотопами (кислород 16, 17 и 18, сера 32, 33, 34 и 36),

обычно для анализа используют два наиболее распространенных изотопа (кислород 16 и 18, сера 32 и 34).

В качестве стандартов, относительно которых ведется определение, приняты следующие:

а) для водорода и кислорода — их изотопное отношение в средней океанической воде относительно стандарта *SMOW*:

$$\frac{D}{H} = 0,0158\%, \delta D = 0; \quad {}^{18}O/{}^{16}O = 0,1993\%, \delta {}^{18}O = 0;$$

б) для углерода — его изотопное отношение в белемнитах (стандарт *PDB*) ${}^{13}C/{}^{12}C = 1,12\%$, $\delta {}^{13}C = 0$;

в) для серы — изотопное отношение в троилитах метеоритов: ${}^{34}S/{}^{32}S = 4,43\%$, $\delta {}^{34}S = 0$.

Высокая точность измерений, составляющая для водорода $\pm 2\%$ и для углерода, серы и кислорода $\pm 0,2\%$, достигается попеременным вводом в прибор стандартного и анализируемого образцов. Это позволяет почти полностью устранить ошибки, возникающие при измерениях.

Необходимость многократной смены стандарта и образца требует, чтобы они представляли собой газообразное химическое соединение. Определить изотопный состав элемента в природных объектах можно лишь после предварительной аналитической работы по извлечению элемента (для водорода — H_2 , для углерода и кислорода — CO_2 , для серы — SO_2 без каких-либо искажений его изотопного состава).

Производительность метода зависит в основном от трудоемкости предварительной аналитической работы. При наличии отработанных методик количество определений изотопных отношений легких элементов составляет 300—350 в год для одного масс-спектрометра.

Перспективы развития метода связаны не столько с увеличением числа изучаемых элементов и повышением точности измерений, сколько с расширением круга природных соединений, в которых можно определить изотопный состав перечисленных элементов.

Подготовка проб к масс-спектрометрическому анализу легких элементов.

Углерод. Изотопный состав углерода (валовый и по формам его нахождения) служит одним из критериев, объясняющих совместно с рядом других данных генезис пород и минералов.

Различаются следующие формы углерода: углерод графитистого вещества с различной степенью упорядоченности кристаллической решетки ($C_{\text{граф}}$); углерод, находящийся в связанном состоянии с водородом и гетероатомами ($C_{\text{ках}}$); углерод в виде алмазов ($C_{\text{алм}}$) и углерод карбонатного вещества ($C_{\text{карб}}$). Валовое содержание углерода в горных породах $C_{\text{вал}} = C_{\text{своб}} + C_{\text{связ}}$, где $C_{\text{своб}} = C_{\text{граф}} + C_{\text{алм}}$, а $C_{\text{связ}} = C_{\text{ках}} + C_{\text{карб}}$.

Большинство методов определения содержания или выделения для изотопного анализа углерода и отдельных его форм основано

на окислении углеродистого вещества кислородом или твердым окислителем при высоких температурах. Независимо от формы ($C_{\text{своб}}$ или $C_{\text{связ}}$) углерод превращается в углекислый газ, который анализируется различными методами: химическими, физико-химическими и физическими.

На точность определения углерода, чувствительность методов и воспроизводимость результатов влияет ряд факторов: правильность отбора проб, химический состав анализируемого образца, его однородность, температура, время обжига и др.

Количество углерода, выгоревшего из навески в данный момент времени, можно охарактеризовать степенью выгорания $\alpha = q/Q$, где q — количество углерода, выгоревшего к моменту взятия очередной пробы; Q — общее содержание углерода в образце.

Основная масса элементов, из которых состоят горные породы, находится в виде оксидов, с которыми кислород не взаимодействует. Влияние SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и других окислов проявляется только в тех случаях, когда частицы графита или карбонатов «упакованы» в массе оксидов, которые затрудняют кислороду доступ к ним. Устранить это можно тонким истиранием образца перед анализом. Присутствие фосфатов в образце может повлиять на точность определения углерода, искажая результаты в сторону увеличения. Это можно устранить путем промывки печных газов с последующей фильтрацией через стеклянную вату.

Определению углерода мешает и сера, которая встречается в горных породах и минералах. При сжигании образца горной породы в токе кислорода при высоких температурах происходит окисление сульфидной, пиритной, кахигеновой и элементарной серы, а также разложение сульфатов. Образующийся оксид серы SO_2 , попадая в прибор для определения углерода вместе с CO_2 , искажает результаты в сторону увеличения. Для очистки печные газы пропускают через слой диоксида марганца, гидрперита и хромовой смеси. Такой тройной заслон на пути оксидов серы обеспечивает полную очистку печного газа.

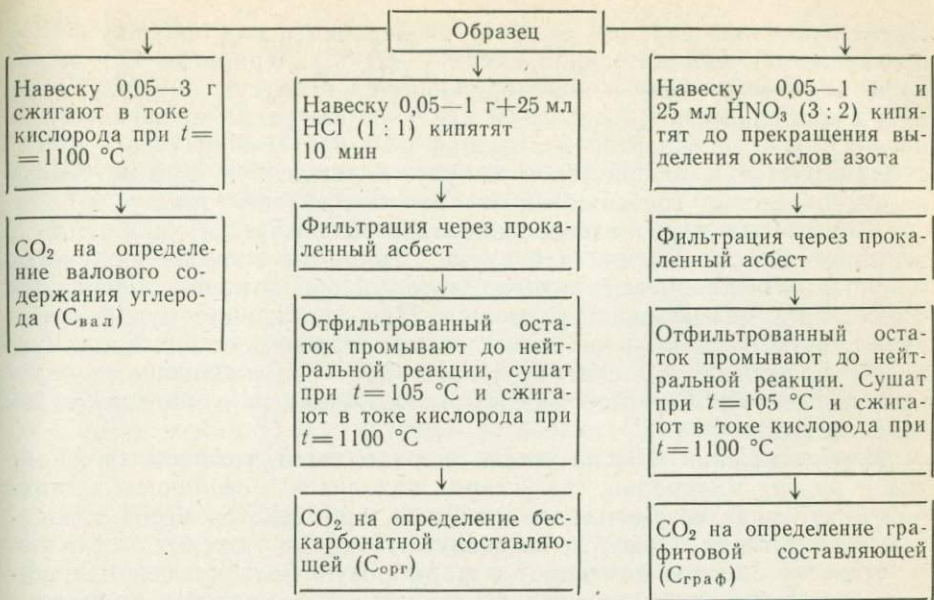
Ниже приведена схема определения содержания углерода по формам его нахождения в породах.

Определение изотопного состава углерода выполняется из углекислого газа. Независимо от формы нахождения углерода в породах, он должен быть количественно переведен в CO_2 , очищен от летучих примесей, главным образом от H_2O и SO_2 и др., собран в ампуле, из которой его в дальнейшем переводят в систему напуска масс-спектрометра.

Изотопному анализу подвергаются как монофракции углеродсодержащих минералов (кальцит, доломит, сидерит, другие карбонаты, антракосолит, битумоиды, графит, угли, жидкие и газообразные органические вещества, содержащее газовой-жидких включений и т. п.), так и породы, содержащие углерод нескольких форм.

Диоксид углерода выделяется на вакуумной установке, принципиальная схема которой дана на рис. 58.

Из карбонатов углекислый газ выделяется концентрированной ортофосфорной кислотой H_3PO_4 по реакции $\text{MeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Me}^{2+} +$



$+\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в стеклянной трубке со шлифом и двумя пальцевидными отростками, в которые помещают отдельно образец и кислоту. Реактор соединяется с вакуумной установкой, откачивается до 1,33 Па и кислота вливается в отросток с образцом. Выделяющийся углекислый газ собирается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

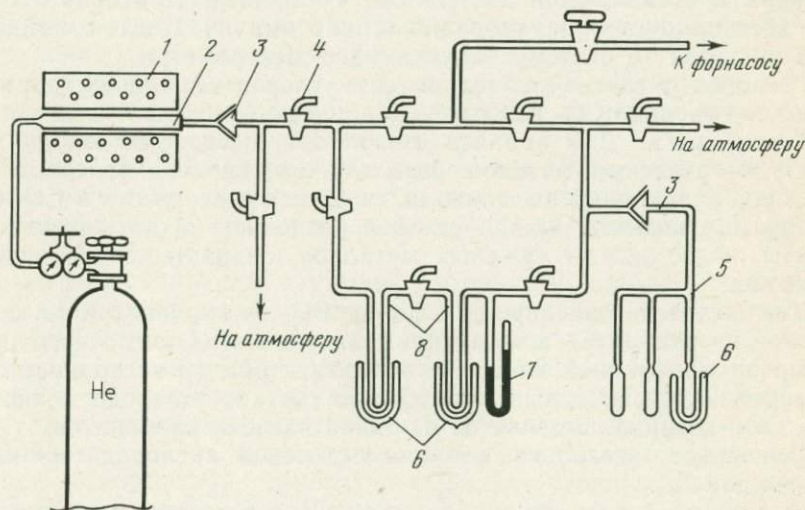


Рис. 58. Схема вакуумной установки для выделения углерода в форме CO_2 из пород и минералов.

1 — автоматическая трубчатая электропечь; 2 — фарфоровая трубка; 3 — конические шлифы; 4 — вакуумные краны; 5 — гребенка с ампулами; 6 — сосуды Дьюара с жидким азотом или охлаждающей смесью; 7 — ртутный манометр; 8 — ловушки-конденсаторы

После окончания реакции разложения карбоната под ловушку с CO_2 подставляется охлаждающая смесь (-60°C). При этом CO_2 переходит в газовую фазу и перемораживается в другую ловушку, в то время как примеси (в основном H_2O) остаются замороженными в первой ловушке. Из второй ловушки CO_2 при температуре -60°C сублимируется и собирается в ампулу, охлажденную азотом. Ампула отпаивается от гребенки и поступает на масс-спектрометр.

Для чистых карбонатных минералов используется также метод термической диссоциации в вакууме. Для этого навеска карбоната помещается в кварцевый реактор, который при помощи шлифа подсоединяется к вакуумной установке. При достижении нужного вакуума (1,33 Па) на реактор надвигают трубчатую электрическую печь и повышают температуру до $900-950^\circ\text{C}$. Выделившийся углекислый газ ($\text{MeCO}_3 \rightarrow \text{MeO} + \text{CO}_2$), вымораживается в ловушку и затем очищается.

Для выделения CO_2 из углей, антраксолитов, графита, битуминов и других минералов, где углерод находится в свободном состоянии или в виде органического вещества, применяется метод сжигания в токе гелия. Окислителями служат оксиды тяжелых металлов.

Навеску образца помещают в фарфоровую лодочку, перемешивают с избытком твердого окислителя и вводят в реактор, подсоединенный к неоткаченной вакуумной установке. Для промывки реактора и установки подается ток гелия, после чего лодочка с содержимым вводится в разогретую до 1100°C электрической печью часть реактора. Одновременно ловушку установки охлаждают смесью спирта и жидкого азота, имеющей температуру -60°C . По окончании реакции отключается ток гелия, установка изолируется от атмосферы и откачивается до 1,33 Па. Собранный во второй ловушке CO_2 дистиллируется, перемораживается в ампулу. После отпайки ампула поступает в систему напуска масс-спектрометра.

Из пород, в состав которых входит углерод нескольких форм, выделяется отдельно CO_2 валовый, органический и графитовый.

Кислород. Для анализа изотопного состава кислорода масс-спектрометрическим методом используется диоксид углерода CO_2 . Кислород необходимо выделить из минерала и перевести в CO_2 . Анализируемые объекты можно условно разделить на пять групп: карбонаты, вода, оксиды тяжелых металлов, силикаты и органическое вещество.

Для выделения кислорода в форме CO_2 из карбонатов (в первую очередь из кальцита) широко применяется метод кислотного разложения ортофосфорной кислотой. Масс-спектрометр настраивается на одновременное определение изотопного состава углерода и кислорода в CO_2 , который выделяется из одной навески карбонатов.

Существует несколько методов выделения кислорода из карбонатных пород.

Изотопный состав кислорода, входящего в состав ряда оксидных минералов, определяется с помощью методов восстановления их водородом или углеродом. Когда в качестве восстановителя используется элементарный водород, кислород выделяется в виде воды. Навеску исследуемого образца в металлической лодочке помещают

в кварцевый реактор, высушивают при $t=150^{\circ}\text{C}$ в атмосфере водорода, после чего температуру повышают до $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Полученные в результате реакции пары воды выносятся из реактора током водорода и вымораживаются в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Для перевода кислорода из воды в форму, удобную для масс-спектрометрического определения изотопного состава, применяют персульфатный или гуанидиновый методы.

Если в качестве восстановителя используют углерод, навеску оксидного минерала смешивают с ним в реакторе. Для этого применяют графит, древесный уголь, сажу, искусственные алмазы и т. п. Смесь после дегазации в вакууме нагревается до $t=1200^{\circ}\text{C}$. При этом кислород переходит в оксид углерода — CO . Полученный оксид углерода конвентируется в диоксид углерода $\text{CO}_2(2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C})$ в высоковольтной разрядной колбе или на металлическом катализаторе (никель, кобальт) в вакуумной установке. Полученный CO_2 собирается в ампуле, которая после отпайки поступает на масс-спектрометр.

Кислород из силикатов и алюмосиликатов выделяется в результате воздействия на них фторсодержащих реактивов — фторидов брома и фторидов ксенона. В результате взаимодействия силикатов с фторидами выделяется молекулярный кислород, который либо непосредственно направляется на измерение его изотопного состава, либо, предварительно переводится в диоксид углерода. Выделение кислорода из силикатов фторидным методом осуществляется на специальной вакуумной установке, выполненной из чистого никеля (марки Н-0 или Н-1) или чистой меди. Работа с фторидами осложнена ввиду их токсичности и взрывоопасности.

Для определения изотопного состава кислорода органического вещества его подвергают пиролизу в никелевом реакторе специальной конструкции. Весь кислород переходит в смесь CO и CO_2 . Диоксид углерода вымораживается, а оксид углерода конвентируется в CO_2 . Обе порции диоксида углерода смешивают и вымораживают в ампулу, поступающую на масс-спектрометр.

Для выделения кислорода из карбонатов, воды, оксидных минералов и силикатов вместо перечисленных специфических методов можно использовать универсальный метод — действие на них фторидов брома или ксенона.

Водород. Объекты изучения изотопного состава водорода — вода, гидроксилсодержащие минералы и органическое вещество.

Выделение водорода из воды осуществляется при взаимодействии водяного пара с активными металлами (цинком, магнием, хромом, ураном) в специальных ампулах. Ампула с цинком подсоединяется к вакуумной установке и прогревается трубчатой электропечью с постоянной откачкой на форвакууме. Затем печь снимается и ампула остывает до комнатной температуры. Ампулу с цинком отсоединяют от вакуумной установки, в нее вводят капилляр с водой и вставляют в цанговый зажим. На ампулу надевают поролоновые кольца, которые охлаждают жидким азотом до тех пор, пока вода в ампуле не замерзнет. После откачки ампулы с замороженной водой отпайвают. Партию запаянных ампул помещают в специальную электро-

печь и прогревают при $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч. После охлаждения ампулы с водородом поступают на масс-спектрометр.

Определение изотопного состава водорода гидроксилсодержащих минералов проводят из воды по вышеописанному методу после выделения ее из минерала. Для этого навеску исследуемого минерала помещают в кварцевую трубу и нагревают там в токе сухого гелия, который выносит пары выделившейся воды в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Часто применяют для этой цели и специальные установки.

Изотопный состав водорода органических веществ определяют после сжигания их в токе кислорода над твердыми окислителями (CuO , Ag_2O и т. п.). Пары образовавшейся воды собирают в ловушки.

Сера. Сера может входить в состав горных пород в виде сульфидов, сульфатов, самородной серы и серы органического вещества. Разработаны методы определения изотопного состава серы любой из форм, выделенной из породы в виде монофракций.

Сера сульфидов (пирит, сфалерит, галенит и др.) переводится в SO_2 путем окисления твердым окислителем в вакуумной установке (рис. 59) при $t=770\text{--}810\text{ }^{\circ}\text{C}$. Навеску сульфида смешивают с оксидом меди и помещают в кварцевый реактор, где смесь при $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвергается дегазации в вакууме. При последующем повышении температуры до $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ идет реакция окисления сульфидов с выделением диоксида серы SO_2 , который вымораживают в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. По окончании реакции диоксид серы размораживают и измеряют его объем по ртутному манометру. Аликвотную часть SO_2 вымораживают в ампуле, которую после отпайки направляют на масс-спектрометр.

Для перевода сульфатной серы в диоксид серы сульфаты восстанавливают до сульфидов порошкообразным металлическим железом

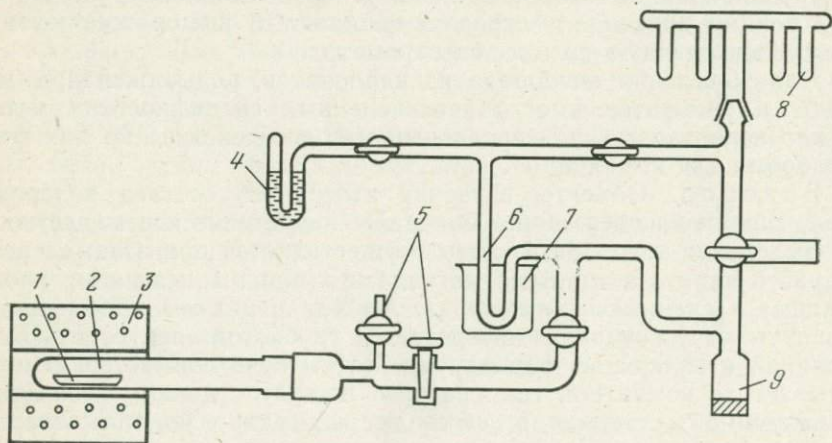


Рис. 59. Схема установки для окисления сульфидов.

1 — фарфоровая лодочка со смесью сульфида с оксидом меди; 2 — кварцевый реактор; 3 — электропечь; 4 — ртутный манометр; 5 — кран; 6 — ловушка для вымораживания SO_2 ; 7 — сосуд Дьюара; 8 — ампула; 9 — термопарная манометрическая лампа

при $t=750\div 950$ °С. Для этого навеску сульфата смешивают с порошком железа, смесь помещают в кварцевый реактор и прогревают при постоянной откачке 30 мин. Полученный сплав, в состав которого входит сульфид, переносят в колбу установки для разложения (рис. 60), промывают аргоном и добавляют соляную кислоту HCl (1:2). Выделяющийся при этом сероводород транспортируют током аргона в последовательно соединенные поглотители, заполненные раствором ацетата кадмия. В поглотителях образуется сульфид кадмия. После количественного поглощения сероводорода содержимое поглотителей фильтруют, осадок CdS промывают сначала водой, затем спиртом и сушат при $t=95$ °С. Для перевода серы в SO_2 сульфид кадмия смешивают с оксидом меди и проводят выделение по методике, описанной выше. Ампула с SO_2 поступает для определения изотопного состава сульфатной серы.

Самородная сера может быть переведена в диоксид серы методом прямого окисления ее кислородом и твердыми окислителями. Для этого навеску самородной серы в кварцевой лодочке присыпают оксидом меди и помещают в кварцевый реактор, через который пропускают кислород. Реактор нагревают трубчатой электропечью. Выделяемый диоксид серы замораживают в ловушке и после окончания реакции аликвотную часть его переводят в ампулу.

Сера органического вещества может быть переведена в диоксид путем сжигания в атмосфере кислорода. Для этого навеска органического вещества помещается в кварцевый реактор, нижняя часть которого заполнена оксидом меди. Через реактор пропускают кислород и органическое вещество, медленно нагревая его до загорания или обугливания. Затем температуру повышают до $800\text{--}900$ °С. Выделившийся SO_2 выносятся кислородом из реактора и поглощается раствором гидроксида бария, в который добавлена перекись водорода. Образовавшийся сульфат бария отфильтровывают, промывают, высушивают при $t=105$ °С и в дальнейшем поступают так же, как при выделении диоксида серы из сульфатов.

Свинец. Изотопно-спектральный метод анализа свинца основан на регистрации и анализе спектра, излучаемого пробой вещества, нагретого до высокой температуры. Универсальный интерференционный спектроанализатор состоит из монохроматора, разрядной трубки со съемным полым катодом, вакуумной системы, интерферометра Фабри — Перо, фотоумножителя и регистрирующей радиотехнической схемы. Свинец пробы наносится на внутреннюю поверхность полого катода в виде металла. В установку помещают 24 пробы, включая два-три стандарта.

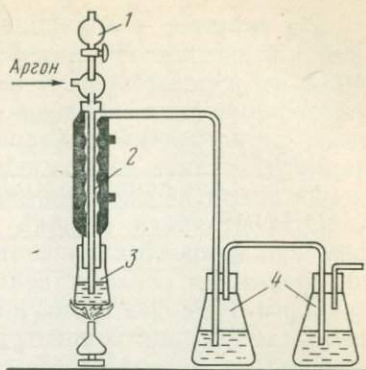


Рис. 60. Схема прибора для разложения сульфата.

1 — сосуд с разбавленной HCl (1:2);
2 — обратный холодильник; 3 — колба со сплавом сульфата с железом; 4 — поглотительные склянки с раствором ацетата цинка

Из спектра, возбуждаемого в разрядной трубке с полым катодом, оптическая система выделяет аналитическую линию свинца λ 405,8 нм и разрезает ее на компоненты сверхтонкой структуры, интерференционная картина которой регистрируется фотоэлектрическим регистратором. Хорошая воспроизводимость результатов изотопного анализа свинца обеспечивается высокой стабильностью свечения аналитической линии.

Относительная ошибка измерений изотопно-спектральным методом при концентрации изотопов $^{208}\text{Pb} > 40\%$, а ^{207}Pb и $^{206}\text{Pb} > 20\%$ не превышает соответственно 1,5, 2 и 2,5%, что несколько уступает точности масс-спектрометрического анализа. Ошибка определения изотопа ^{204}Pb при концентрации 1,4% составляет 5—7%. Спектральный метод отличается большой производительностью (3000 анализов в год при односменной работе). Это позволяет использовать для оценки достоверности массовых определений математическую статистику и успешно применять ее в изотопно-геохимических исследованиях.

Изучаются собственно свинцовые минералы, минералы, содержащие примесный свинец, а также породы и руды, в которых концентрация свинца не меньше 0,003%.

При отборе и обработке каменного материала необходимо исключить любую возможность загрязнения его посторонним свинцом. Минимальная масса образца породы (истертой до 200 меш) для изотопного анализа 25 г при содержании свинца не менее $3 \cdot 10^{-3}\%$. При содержании свинца $n \cdot 10^{-2}\%$ масса исследуемого материала может быть уменьшена до 5 г, а для минералов свинца до 0,5 г.

Химическая подготовка проб включает: разложение образцов кислотами, очистку раствора, отделение сопутствующих свинцу элементов на ионообменной смоле ЭДЭ-10П. Определение наличия свинца производится путем перевода его в азотнокислый раствор экстракцией раствором дитизона в хлороформе. Титр раствора устанавливается для каждой серии проб по стандартному раствору свинца (1,5 мг/мл), что позволяет одновременно с очисткой проанализировать его содержание. Полученный реэкстракцией из органической фазы раствор очищенного азотнокислого свинца растворяется в щелочном электролите с добавками глицерина и солянокислого гидроксиламина и подвергается электролизу током силой 0,7 мА. Свинец (до 70—100 мкг) осаждается на внутреннюю поверхность цилиндрического стального катода, который после промывки и сушки помещается в прибор для определения изотопного состава.

Схема извлечения свинца и его очистки для последующего определения изотопного состава приводится на рис. 61. Для некоторых минералов (PbS и др.) и руд схема может быть упрощена.

Использование изотопно-геохимических методов при изучении месторождений различных генетических типов

Интерпретация результатов изотопных исследований серы, углерода, кислорода и свинца на месторождениях урана различных генетических типов позволяет установить определенные закономерности

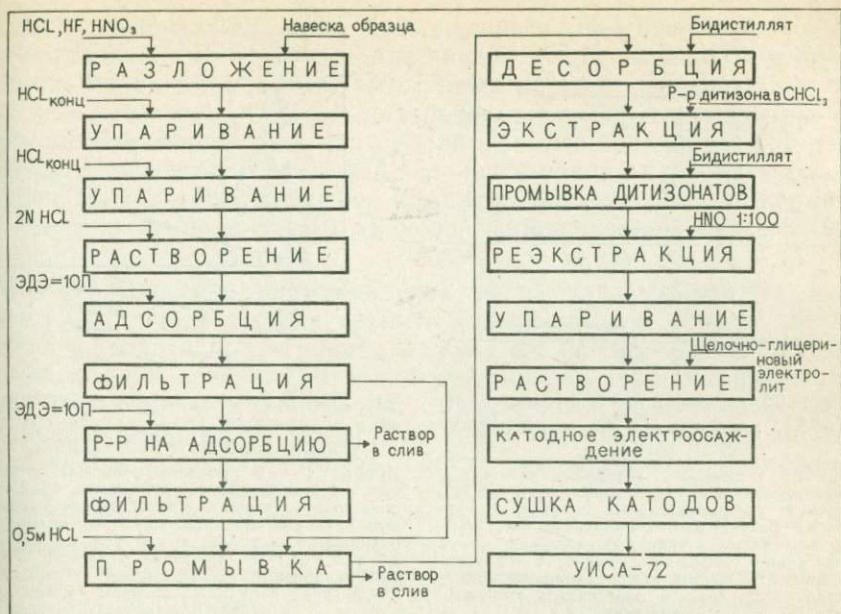


Рис. 61. Схема извлечения свинца и его очистки для определения изотопного состава

вариаций изотопов в зависимости от физико-химических условий формирования руд. Рассмотрим два типа месторождений урана, образовавшихся в экзогенных условиях, относящихся к стратиформным и различающихся по условиям рудоотложения: 1 тип — рудное вещество отложилось в мелких, периодически пересыхающих водоемах, расположенных вблизи палеовулканических аппаратов; в водоемы поступали разубоженные поствулканические гидротермальные растворы и продукты разрушения эндовулканических рудных тел; 2 тип — рудная минерализация возникла в осадках долин палеорек и мелких стабильных водоемах на удалении от палеовулканов.

Для первой разновидности месторождений (рис. 62) характерно высокое содержание изотопа ^{34}S в сульфидах, парагенетичных урановым минералам, и широкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ с преобладанием изотопа ^{12}C . Это указывает на абиогенное восстановление серы сульфатов растительной органикой в условиях повышенной температуры водной среды.

Для месторождений второго типа характерны процессы биогенной сульфат-редукции (широкая дисперсия $\delta^{34}\text{S}$ при высоком содержании изотопа ^{32}S) и наличие углерода биогенного происхождения ($\delta^{13}\text{C}$ колеблется от $-0,5$ до -30‰). Во вмещающих породах преобладает изотоп ^{18}O . В обоих случаях наблюдается прямая корреляция между содержаниями урана и углерода растительного происхождения.

Метаморфизованным месторождениям урана свойственно полистадийное формирование рудных залежей. Так, на урановом месторож-

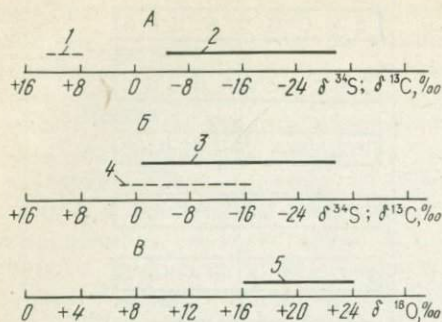


Рис. 62. Вариации изотопов серы ($\delta^{34}\text{S}$), углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$).

А — в экзогенных урановых залежах с абиогенным восстановлением серы на органике: 1 — растительные остатки, 2 — углерод растительного происхождения; Б — в экзогенных урановых залежах: 3 — с биогенной сульфат-редукцией, 4 — с углеродом биогенного происхождения; В — кислорода (5) в экзогенных урановых залежах

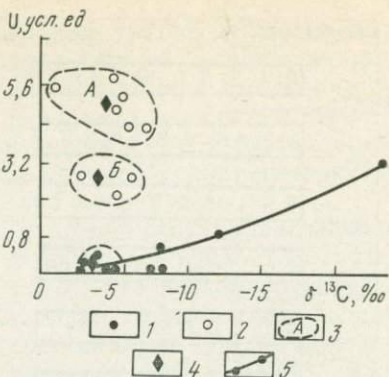


Рис. 63. Вариации изотопов углерода и содержание урана в углистых и углисто-карбонатных сланцах.

Пробы: 1 — из прослоев углистых сланцев; 2 — из углисто-карбонатных брекчированных сланцев; 3 — поля распространения значений $\delta^{13}\text{C}$ для проб со средним содержанием урана: А — 5 усл. ед., Б — 2,5 усл. ед.; 4 — средние значения $\delta^{13}\text{C}$ для карбонатной составляющей углерода; 5 — график вариаций изотопов углерода в углистых сланцах

дении, локализованном в углеродисто-глинисто-карбонатных породах силура, установлено, что первоначальная послойная минерализация характеризуется широким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$ — от -4 до $-23,7\text{‰}$. Значительно меньший диапазон (от $-0,7$ до $-6,9\text{‰}$) зафиксирован для переотложенных брекчированных руд. Широкие вариации соответствуют пробам с большим содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$. В сравнительно бедных ураном слойковых рудах и углистых сланцах содержание урана увеличивается пропорционально наличию органического вещества, обогащенного изотопом ^{13}C (рис. 63). Это свидетельствует о решающей роли органики в период первичного накопления урана. В штокверках происходит переотложение карбонатов, в результате которого образуется густая сеть прожилков и увеличивается содержание урана в породе. Удельный вес карбонатной составляющей возрастает. Увеличивается концентрация легкого изотопа углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{вал}}$ с $-0,7$ до $-6,9\text{‰}$). Карбонатное вещество прожилков поступало из карбонатсодержащих осадков. При анализе проб карбонатов из пород получены вариации $\delta^{18}\text{O}$ от $+19,1$ до $+24,5\text{‰}$ при средней величине $\delta^{18}\text{O} = 20,5\text{‰}$. В прожилках значения $\delta^{18}\text{O}$ колеблется от $+17,9$ до $+22,7\text{‰}$ при среднем значении $\delta^{18}\text{O} = 20,3\text{‰}$. Практически диапазон вариаций изотопов кислорода карбонатной составляющей первичных и переотложенных руд одинаков.

При мобилизации и переносе урана происходило и перераспределение изотопов серы. Под воздействием метаморфических флюидов первичные пириты ($\delta^{34}\text{S} = -3,6\text{‰}$) подверглись частичному разрушению. Сера метаморфического флюида в соответствии с физико-химическими параметрами ($f\text{O}_2$, pH, T °C, $\delta^{34}\text{S}$) распределилась ме-

жду SO_4^{2-} и H_2S . Сульфиды, отложившиеся совместно с урановыми минералами, оказались более «легкими», чем в исходных углистых сланцах. Вариации $\delta^{34}\text{S}$ переотложенных пиритов составляют от -5 до -7% , что говорит об окислительном характере ураноносных растворов. Окисленный уран мигрировал в зоне брекчирования и повышенной трещиноватости в виде сложных уранил-карбонатных комплексов. В зонах разгрузки эти комплексы разрушались и формировались прожилковые формы урановой минерализации при $t=100-125^\circ\text{C}$.

Метаморфические месторождения урана характеризуются изменением изотопного состава серы в зависимости от степени метасоматической переработки пород. На примере месторождений железо-уранового типа доказано, что для метаморфизованных карбонатных пород (известняков и доломитов) характерно $\delta^{13}\text{C}_{\text{ср}}=+3,2\%$; в неизмененных породах $\delta^{13}\text{C}=-6,1\%$. В альбититах, развитых по кристаллическим сланцам, которые обогащены углистым материалом, $\delta^{13}\text{C}_{\text{вал}}$ углерода изменяются от $-20,8$ до $-11,8\%$. Значение $\delta^{13}\text{C}$ органической составляющей достигает $-20,8\%$, в то время как $\delta^{13}\text{C}$ карбонатной формы имеет интервал от $-5,0$ до $-6,6\%$. В метасоматитах, развитых по железо-карбонатным породам, значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ также близко к -5% . Можно предположить, что первичное накопление урана в эффузивно-осадочных толщах было связано с органическим веществом. В период регионального метаморфизма и образования кристаллических сланцев органическое вещество осадков было превращено в графит с тем же изотопным составом углерода. Метасоматическая переработка пород под воздействием растворов, обогащенных углекислотой, способствовала мобилизации урана из вмещающих пород, переносу его и переотложению в зонах разгрузки.

Эти процессы отразились и на изотопном составе серы различных пород месторождения. Наиболее «тяжелые» сульфиды — пириты, отобранные из доломитов, тальково-карбонатных и карбонатно-актинолитовых пород верхней свиты ($\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}=+18,9\%$). Сера пиритов из пород средней свиты характеризуется величиной $\delta^{34}\text{S}$ от $+4,3$ до $-9,9\%$. В метасоматитах, развитых по породам верхней свиты, сульфиды имеют повышенное относительно вмещающих пород содержание ^{32}S ; их $\delta^{34}\text{S}_{\text{ср}}=+6,8\%$. С урановыми рудами ассоциируют пириты, в которых содержание $\delta^{34}\text{S}$ колеблется от $-5,4$ до $-7,8\%$ (рис. 64). Метасоматическая переработка пород способствует обогащению серы новообразованных сульфидов легким изотопом. Сера сульфидов «легче» по сравнению с серой материнских пород на $8-15\%$. Отношение сульфидной серы к сульфатной, т. е. $C_{\text{S}^{2-}}/C_{\text{SO}_4^{2-}}$ в метасоматитах составляет 300, что значительно выше, чем во вмещающих породах (50—70). Привнос серы, обогащенной легким изотопом, и перекристаллизация сульфидов исходных пород в окислительных условиях метасоматического процесса объясняет «облегчение» серы сульфидов метасоматитов. Под действием термальных растворов ($\delta^{34}\text{S}=0,0\%$) пириты вмещающих пород частично разрушаются, сера попадает во флюид и, в соответствии с физико-хими-

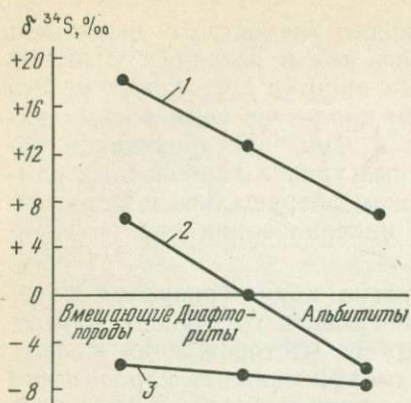


Рис. 64. Эволюция изотопного состава серы сульфидов при формировании месторождений урана и соответствующем изменении вмещающих пород и руд:

1 — верхней свиты месторождений железо-карбонатного типа; 2 — месторождений натрий-уранового типа; 3 — средней свиты месторождений железо-карбонатного типа

ческими параметрами раствора (fO_2 , pH, t °C) распределяется между ионами S^{2-} и SO_4^{2-} .

В условиях высокого окислительного потенциала, характерного для ураносных растворов, сера будет в основном находиться в окисленной форме (SO_4^{2-}), а та часть, которая содержит сульфид-ион (S^{2-}), обогащается изотопом ^{32}S в результате фракционирования ее в системе $SO_4^{2-}-S^{2-}$.

В ультраметаморфических месторождениях метасоматические преобразования сопровождаются притоком глубинных термальных растворов, обогащенных углекислотой и серой. Изотопно-геохимические исследования минералов из руд и зон натриевого метасоматоза в сочетании с петрографическими и термобарометрическими данными показали закономерное изменение

физико-химических параметров от вмещающих пород к рудам (рис. 65). Соответственно метаморфическому ряду постепенно «утяжелается» изотопный состав углерода пород. В гнейсах $\delta^{13}C$ равно $-19,1\text{‰}$, в гранитах $-14,3\text{‰}$. В диафоритах $-12,1 \div -10,6\text{‰}$. В продуктах метасоматической переработки всех типов пород и в рудных альбититах $\delta^{13}C$ изменяется в интервале от $-8,9$ до $-2,5\text{‰}$. Привнос тяжелого изотопа $\delta^{13}C$ сопровождается ростом содержания общего углерода в породе (от 0,02 до 1,11 %). Количество привнесенного карбонатного иона было в десятки раз больше, чем содержание его в исходных породах (см. рис. 65). Для изотопного состава угле-

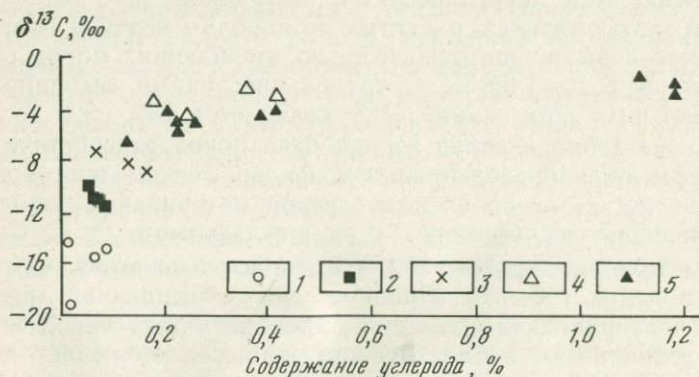


Рис. 65. Содержание углерода и вариации $\delta^{13}C$ в породах:

1 — вмещающих; 2 — диафоритах; в альбититах: 3 — безрудных, 4 — околорудных, 5 — рудных

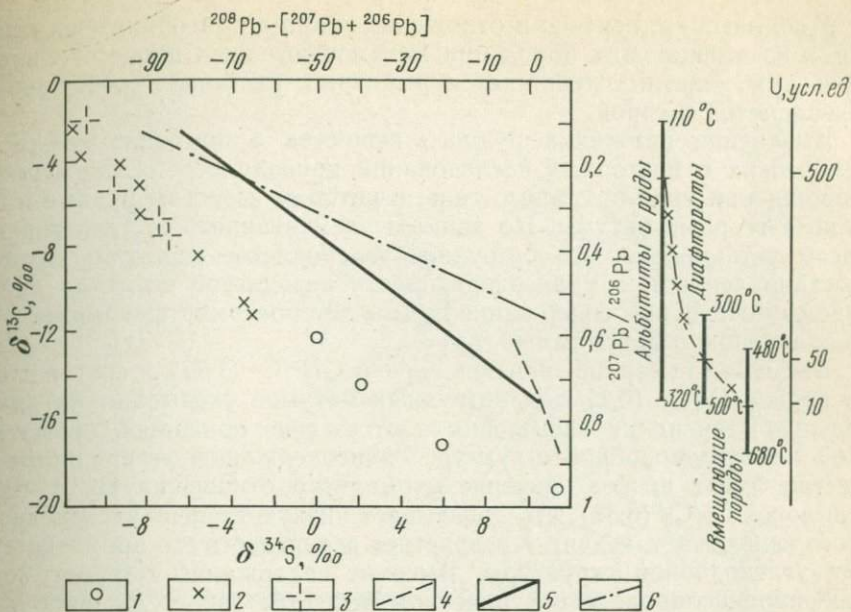


Рис. 66. Вариации изотопных составов серы, углерода и свинца на месторождении натрий-уранового типа

Вариации $\delta^{34}\text{S}-\delta^{13}\text{C}$: 1 — во вещающих породах, 2 — в альбититах, 3 — в рудах; графики изменений соотношений изотопного состава свинца: 4 — во вещающих породах, 5 — в метасоматитах, 6 — в рудах.

Справа от схемы дан график температуры гомогенизации газовой-жидких включений в породах и рудах месторождения и содержание урана в них

рода из рудных альбититов характерны значения $\delta^{13}\text{C}$ от -7 до $-1,9 \text{‰}$.

Сульфидные минералы наблюдаются во всех разновидностях пород, слагающих месторождение, в виде первичных и неоднократно переотложенных форм. В гнейсах пирит образует мелкозернистую вкрапленность с вариациями $\delta^{34}\text{S}$ от $+11,3$ до $+6 \text{‰}$. В продуктах гранитизации содержания общей серы возрастает до $C_{\text{S}} = 0,2 \text{‰}$, а величина $\delta^{34}\text{S}$ достигает $+2,1 \text{‰}$. При диафорезе гранитоидов происходит дальнейшее «облегчение» изотопного состава серы сульфидов до $\delta^{34}\text{S} = 0,0 \text{‰}$. В альбититах содержание общей серы достигает $0,54 \text{‰}$, а $\delta^{34}\text{S}$ в пиритах -8‰ . Существует зависимость и связь изотопного состава свинца с количеством урана в породах (рис. 66). В метасоматитах, развитых по гранитам и мигматитам, наблюдается прямая связь между увеличением содержания урана и накоплением радиогенной добавки. Для метасоматитов, развитых по гнейсам, при росте концентрации урана радиогенная добавка варьирует незначительно и разница торогенного и суммы ураногенных свинцов изменяется от -65 до -75 . Постепенному накоплению урана в метасоматитах, развитых по гранитам и мигматитам, соответствуют значения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ от $0,8$ до $0,4$. В интервале $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,4-0,2$, соответствующем полю рудных альбититов, привнос урана резко возрастает. Метасоматиты, развитые по гнейсам, обогатились ураном на заключительной стадии формирования руд ($0,17 \div 0,19$).

Мобилизация, перенос и отложение урана в благоприятных структурах из вмещающих пород при метаморфогенных процессах происходили при участии глубинных термальных растворов, обогащенных углекислотой и серой.

Выяснение источника рудного вещества с помощью комплекса химических и изотопных исследований проводилось на примере месторождения уран-битумного типа, в котором известны рудные и безрудные твердые битумы. По данным элементарного состава горячей массы установлено, что безрудное углеродистое вещество является восстановленным, а урансодержащее углеродистое вещество сильно окисленным. В нем содержание суммы гетероатомов превышает 31 % по сравнению с битумами (9 %).

Высокое атомарное значение горючих H^r/C^r (1,77) и соответственно низкое O^r/C^r (0,1) для безрудных битумов указывают на значительную степень их насыщения и отсутствие признаков ароматической или углеподобной структур. Урансодержащее углеродистое вещество имеет низкое значение атомарного отношения H^r/C^r (0,86) и высокое O^r/C^r (0,38), что доказывает низкую степень насыщенности этого вещества, а значит — возрастает вероятность его ароматической или углеподобной структуры. Высокое содержание гетероатомов и особенно кислорода в органическом веществе свидетельствует о наличии в нем гидроксильных, карбонатных и карбоксильных функциональных групп, играющих главную роль в процессе сорбции и концентрирования урана и других элементов с высокой атомной массой и валентностью из растворов.

Генетическая связь органических веществ с нефтью или твердыми горючими ископаемыми видна из диаграммы $H/C—O/C$, на которую вынесены поля ряда природных органических ископаемых с различной степенью метаморфизма и разным происхождением. Как видно из рис. 67, безрудные битумы попадают в область развития полей органических веществ сапропелевого ряда или в пространство между полями нефтей и сланцев. В то же время точки, соответствующие $H/C—O/C$ отношениям урансодержащего углеродистого вещества, располагаются в пределах полей лигнитов и бурых углей или в пространстве вокруг них. Таким образом, можно утверждать, что изученные безурановые битумы близки по своему происхождению и являются сублиматами нефти. Резко отличается от них урансодержащее углеродистое вещество, происхождение которого можно связать с богатыми кислородом растительными остатками (лигнин, целлюлоза и т. п.).

На дополнительные оси H/C и O/C диаграммы (см. рис. 67) вынесены значения изотопного состава углерода ($\delta^{13}C$) и водорода (δD) изученных органических веществ. Значения $\delta^{13}C$ для битумов находятся в интервале -21 — $-24,4$ ‰ (PDB), в то время как урансодержащее углеродистое вещество имеет диапазон $\delta^{13}C$ $-16,6$ — $-20,9$ ‰ (PDB).

Резко расходятся оба типа органических веществ и по изотопному составу водорода. Интервал значений для безурановых битумов составляет -98 — -118 ‰ (SMOW), а для урансодержащего углеродистого вещества -115 — -232 ‰ (SMOW).

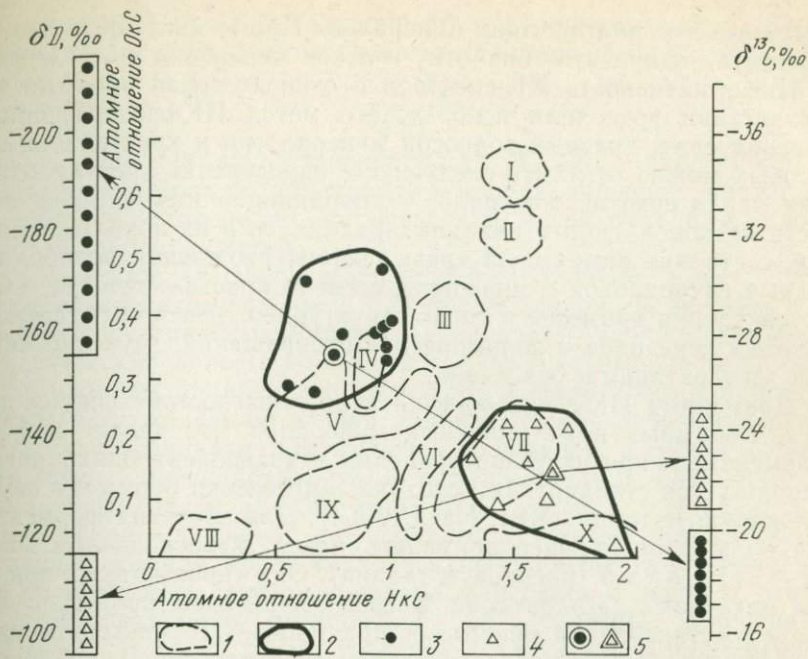


Рис. 67. Химические и изотопные характеристики рудных и безрудных органических веществ.

Поля веществ: 1 — природных органических (I — растительное вещество, II — сапропели, III — торф, IV — лигниты, V — бурые угли, VI — сапропелиты, VII — сланцы, VIII — антрациты, IX — каменные угли, X — нефть); 2 — изученных рудных и безрудных органических; органические вещества: 3 — рудные, 4 — безрудные; 5 — средние значения атомных отношений; стрелками показаны средние содержания изотопов δD и $\delta^{13}C$ для проанализированных проб (рудные и безрудные органические вещества)

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов вмещающих пород, представленных кальцитом, анкеритом, доломитом, сидеритом и др., варьирует в пределах $\delta^{13}C + 1,8 - -11,9 ‰$ (PDB) и $\delta^{18}O + 22,1 - +29,2 ‰$ (SMOW). Такие значения $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ соответствуют изотопному составу углерода и кислорода пресноводных карбонатов.

Пирит из вмещающих пород характеризуется утяжеленным изотопным составом серы ($\delta^{34}S$ от $+6,1$ до $+16,7 ‰$), в то время как изотопный состав серы урансодержащего углеродистого вещества имеет значения $\delta^{34}S$ от $-1,1$ до $+18,5 ‰$.

Таким образом, комплекс изотопно-геохимических исследований позволяет с высокой степенью достоверности судить об источнике рудного вещества, способах его переноса и отложения в процессе метаморфизма.

7. ИЗУЧЕНИЕ УРАНОВЫХ, УРАНСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ И РУД МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ИКС)

Метод ИКС позволяет анализировать незначительное количество вещества (до долей грамма) и относится к одним из самых экспрес-

сных методов диагностики минералов. Применение ЭВМ дает возможность кодировать обработку и поиск минералов по ИК-спектрам.

Информативность ИК-спектров и относительная простота их интерпретации позволили использовать метод ИК-спектроскопии для решения самых разных вопросов минералогии и кристаллохимии, из которых можно отметить следующие: определение кристаллохимических характеристик минералов — координационных чисел и валентности катионов, формы анионных радикалов и их локальной симметрии, состояние химической связи, формы вхождения водород-кислородных группировок в минералы, степени кристалличности, характера вхождения примесей и типов структурных дефектов; исследование фазовых переходов и полиморфных превращений; изучение механизмов дегидратации и окисления.

Применима ИК-спектроскопия и при диагностике рентгенографически-аморфных и метамиктных минералов, что делает этот метод незаменимым при изучении урановых и урансодержащих минералов. Используется стандартная методика запрессовки образца в щелочно-галогенидную матрицу (KBr, NaCl, CsCl). Для изучения форм вхождения воды рациональнее применять менее гигроскопичные материалы — CaF₂, KRS-5 (препараты таллия). Они удобны также при изучении механизма дегидратации, фазовых переходов, процессов окисления и восстановления минералов, при записи ИК-спектров в процессе нагревания образца. Отличительная черта новейших приборов — отсутствие стеклянной оптики, поскольку она непрозрачна для лучей с длиной волны более 2,5 мкм. Наибольшее распространение получили двухлучевые спектрофотометры, которые в зависимости от типа диспергирующего элемента могут быть призмными, дифракционными или комбинированными призмно-дифракционными.

В основе теории колебательных спектров лежит представление о том, что атомы молекул или ионов, совершая периодические колебания вокруг положения равновесия, при поглощении или изучении относительно малых квантов энергии могут переходить с одного колебательного уровня на другой без изменений электронного строения. При этом возникают колебательные спектры, которые появляются в инфракрасной области (0—4000 см⁻¹).

Теория колебательных спектров изложена в ряде работ Е. К. Вильсона, М. А. Ельяшевича и др.

Для колебательных спектров характерно отчетливое проявление симметрии. Зависимость нормальных колебаний от симметрии лежит в основе их идентификации. Чем выше симметрия соединения, тем проще спектр и легче анализировать строение вещества. Используя методы теории групп, можно предсказать возможные изменения спектра в поле более низких частот и тем самым получить вполне определенную информацию о строении исследуемых объектов.

Наиболее важными кристаллохимическими параметрами, обуславливающими частоту колебания связи, являются атомные массы колеблющихся атомов, межатомные расстояния, валентность, способ координации и строение электронной оболочки. В целом же частота валентного колебания ν находится в прямой зависимости от прочности связи и может быть выражена формулой, предложенной А. С. По-

варенных: $\nu = A\tau$, где A — коэффициент пропорциональности; τ — носительная прочность связи. Она определяется по формуле

$$\tau = k \frac{W_{\kappa} W_a}{C_N d \sqrt{m}} \beta,$$

где k — коэффициент пропорциональности; W_{κ} , W_a — валентности соответственно катиона и аниона; C_N — координационное число; d — межатомное расстояние; m — приведенная масса атомов; β — коэффициент ослабления связей.

При изучении ИК-спектров существенное значение имеет способность отдельных атомных групп или связей поглощать энергию в определенных спектральных интервалах и давать так называемые характеристические полосы поглощения. Спектральные частоты большинства атомных радикалов и полиэдров известны, что значительно облегчает идентификацию их при анализе ИК-спектров поглощения.

Трудности возникают при изучении минералов, в состав которых входят атомы, имеющие переменную валентность и различные координационные числа (к ним относятся железо, марганец, уран и др.), а также минералов, находящихся в метамиктном состоянии.

Большая атомная масса урана вызывает смещение в длинноволновую область всего спектра урановых минералов в целом и, в частности, отдельных полос поглощения, обусловленных колебаниями связей $U-O$. В то же время увеличение валентности или уменьшение координационного числа может привести к обратному явлению, т. е. к значительному росту частот валентных колебаний. В результате диапазон частот основных полос поглощения связей уран — анион может оказаться очень широким.

На основе теоретико-группового анализа для простых окислов урана установлено возможное число активных в ИК-спектрах колебаний и наблюдаемые полосы поглощения отнесены к определенным типам колебаний. Отсюда следует, что валентному колебанию связи $U-O$ в цепи $\dots O-U-O \dots$ в UO_3 и в U_3O_8 отвечают полосы поглощения 700 и 745 см^{-1} (A_{2U}) соответственно. Область $400-500 \text{ см}^{-1}$ связана с деформационными колебаниями в цепи $\dots O-U-O \dots$ (E_U) (рис. 68). Все остальные полосы поглощения рассматриваются как составные полосы этих основных колебаний. Для синтетической окиси UO_2 , не содержащей шестивалентного урана и имеющей структуру флюорита, характерно только одно колебание, активное в ИК-спектрах, проявляющееся в виде сильной широкой полосы в области 412 см^{-1} . Частичное окисление урана приводит к изменению картины спектра. Например, уранинит с соотношением $U(IV):U(VI) = 5:1$ характеризуется двумя областями поглощения, расположенными в интервалах $400-600$ и $1000-1150 \text{ см}^{-1}$. Первая полоса обусловлена наличием $U(IV)$, вторая связана с присутствием уранильной группы. Несколько завышенную частоту колебания связи $U^{6+}-O$ по сравнению с соответствующими колебаниями в искусственных UO_3 и U_3O_8 , вероятно, можно объяснить изолированностью этой группы в структуре уранинита и меньшим межатомным расстоянием $U^{6+}-O$ в ураниле в отличие от синтетических окислов, в которых связи $U^{6+}-O$ образуют бесконечные цепи. В спектре уранинита, прокаленного до

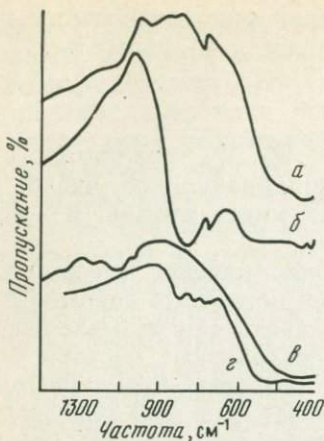


Рис. 68. ИК-спектры:

a — синтетической окиси UO_2 ; *b* — синтетической окиси UO_2 , полученной при прокаливании U_3O_8 ; *в* — уранинита; *г* — уранинита, прокаленного до $600^\circ C$

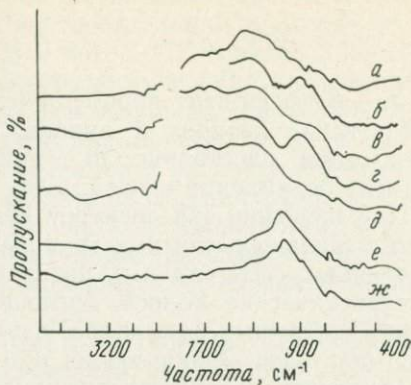


Рис. 69. ИК-спектры браннеритов (*a—г*) и давидитов (*e—ж*)

$600^\circ C$, появляется полоса $650-750\text{ см}^{-1}$, а полоса 1100 см^{-1} исчезает (см. рис. 68). В целом ИК-спектр становится аналогичным спектру синтетической окиси U_3O_8 , что свидетельствует о перестройке структуры уранинита при нагревании и образовании новой фазы (табл. 5).

Основные колебания, установленные в различных окислах урана, сохраняют свою специфику по спектральному положению, а иногда

Таблица 5

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах некоторых урановых минералов

Минералы	Тип связи				
	$U^{6+}-O$	$U^{5+}-O$	$U^{4+}-O$	Tl-O _n , Fe-O _n	Si-O (при разных диапа- зонах колеба- ния)
Уранинит	1100	—	400—450	—	—
Уранинит прокаленный	—	700—800	400—600	—	—
UO_2 синтетический:					
непрокаленный	—	—	400—500	—	—
прокаленный	—	700—800	400—600	—	—
Давидит	—	—	400	700	—
Силикат урана	900—1000	—	400—600	—	1100 800 465
Силикат урана прокален- ный	—	700—800	—	500—700	1100 800 465
Браннерит	800—1000 (плечо)	—	400—500	400—700	—
Браннерит прокаленный	1100	—	400—600	—	—

и по интенсивности в спектрах минералов, характеризующихся более сложным составом. В то же время сравнительно низкие частоты валентных колебаний связей $U-O$, расположенные в областях спектра, насыщенных характеристическими колебаниями других связей, приводят к наложению полос поглощения, что особенно затрудняет изучение минералов гетерогенного состава и часто не позволяет достаточно корректно установить координацию и валентность урана в исследуемом минерале. Существенную помощь в этих случаях оказывает термическая обработка минералов, в результате которой может произойти окисление урана, частичная раскristаллизация образца или образование более простых окислов или новых фаз, что находит свое непосредственное отражение в ИК-спектрах в виде проявления дополнительных областей поглощения или усложнении структуры полос, как это отмечалось для окислов урана.

В ИК-спектре сложного окисла браннерита наблюдается одна широкая полоса поглощения в области $400-700\text{ см}^{-1}$ с максимумом поглощения при 600 см^{-1} , свидетельствующем о большом содержании титана (рис. 69, *а, в, д*) в виде TiO_6 -октаэдров, характеристические частоты валентных колебаний которых, исходя из ИК-спектров рутила, анатаза и брукита, расположены в этом спектральном диапазоне. В некоторых образцах довольно четко наблюдаются плечи $800-900$ и $1000-1100\text{ см}^{-1}$. После прокаливания образцов исчезает поглощение в интервале $800-900\text{ см}^{-1}$ и возрастает интенсивность полосы 1100 см^{-1} (см. рис. 69, *б, з*). Существование в непрокаленных образцах указанных плечей обусловлено частичным окислением $U(IV)$ до $U(VI)$, соотношение которых в образцах различно. Это приводит к неодинаковой степени метаиктности и соответственно к различной интенсивности вышеуказанных полос. После прокаливания количество шестивалентного урана увеличивается и в результате возрастает интенсивность высокочастотных полос поглощения. Появление этих полос подтверждает наличие в исходных образцах четырехвалентного урана, полосы поглощения которого перекрыты полосами поглощения связей $Ti-O$, в результате чего огибающая кривая имеет довольно простой вид.

Сходны с ИК-спектром браннерита спектры давидита. Максимальное поглощение наблюдается в интервале $400-700\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 69, *е, ж*). Эта область является областью характеристических колебаний связей $Ti-O$, $Fe-O$, $U^{4+}-O$. Отсутствие полос поглощения выше 700 см^{-1} указывает на то, что весь уран находится в четырехвалентной форме. При нагревании образца до 700°C характер спектра в отличие от браннерита не меняется. В данном случае нет наглядного подтверждения присутствия урана. Можно предположить, что в давидитах, как и в уранинитах, при нагревании происходит не окисление $U(IV)$ до $U(VI)$, а образования фазы U_3O_8 , фиксировать которую при наличии полос поглощения связей $Ti-O$ и $Fe-O$ трудно.

На примере рассмотренных минералов видно, что несмотря на метаиктность и полную рентгеноаморфность при ИК-спектроскопических исследованиях удается установить природу основных атомных группировок, т. е. приблизительно определить состав изучаемых объ-

ектов, и на основании этих данных систематизировать минералы урана и продукты их разрушения.

Для большинства вторичных минералов характерно присутствие уранила UO_2^{2+} . Специфичность строения этой группы и высокая прочность связи $U-O$ в ней за счет высокой валентности урана приводит к появлению в ИК-спектрах поглощения характеристических полос поглощения, расположенных для большинства соединений в интервале $800-1100\text{ см}^{-1}$.

Поскольку межатомные расстояния и другие свойства связей $U-O$ непостоянны в разных соединениях уранила и зависят от остальных атомов и групп, входящих в координационную сферу $U(VI)$, изменение структурных параметров группы UO_2^{2+} отражается на ее спектроскопических свойствах, в том числе и на характере ИК-спектров, в первую очередь на положении и интенсивности антисимметричного валентного колебания ν_3 , которое довольно надежно идентифицируется почти во всех соединениях уранила.

Для уранильной группировки характерны три типа колебаний: полностью симметричное ν_1 , деформационное ν_2 и антисимметричное ν_3 . Активность и типы симметрии колебаний зависят от равноплечности уранила и его изогнутости. При симметрии уранила C_{2v} все колебания активны и в инфракрасных спектрах (ИК), и в спектрах комбинационного рассеяния (КР).

В ИК-спектрах урановых минералов, кроме полос уранильной группировки, проявляются колебания связей катион — анион, анионных комплексов $[PO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[MoO_4]^{2-}$, $[CO_3]^{2-}$, а также валентные и деформационные колебания молекул воды. Идентификация колебаний этих комплексов не представляет особых трудностей, чем обеспечивается возможность четкого отнесения неизвестного уранового минерала к определенному классу.

Иногда ИК-спектроскопические данные гораздо больше согласуются с кристаллохимическими особенностями изучаемых минералов, чем некоторые данные рентгеноструктурного анализа. Расчеты межатомных расстояний, выполненные по формуле А. С. Поваренных, показывают, что по крайней мере два расстояния $Si-O$ в казолите отличаются друг от друга на $0,1\text{ нм}$. Теоретический и экспериментальный материал по кристаллохимии урановых минералов значительно облегчил задачу идентификации отдельных полос поглощения в ИК-спектрах этих минералов и позволил использовать ИК-спектроскопию не только для диагностики минералов, но и для выяснения тонких особенностей строения и состава минералов, связанных с первичными условиями образования и последующими изменениями.

8. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РУД И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Данные методы основаны на явлении излучения света минералами при различном возбуждении — люминесценции. Физические основы люминесценции рассмотрены в работах М. А. Ельяшевича, А. С. Марфунина и др.).

Люминесценция широко применяется при диагностике минералов, изучении свойств и состава изоморфных примесей, анализе возраста горных пород, расчленении осадочных толщ, определении уровня фона природной радиоактивности, изучении зональности минералов и распределении примесей по зонам, исследовании термической и радиационной истории минералов, определении температуры магмы базальтовых потоков и даек, расчленении вулканических толщ на отдельные фациальные разновидности и в типоморфном анализе. Метод отличается рядом преимуществ: экспрессностью — секунды или минуты при визуальной диагностике минерала, 20—30 мин на один образец при записи спектра; незначительной массой анализируемой навески (от 1 до 20 мг) при любой форме образца; неразрушаемостью минерала; наглядностью результатов; высокой чувствительностью — люминесцентный метод обеспечивает надежное определение содержания элементов при концентрации их в образце в пределах 10^{-4} — 10^{-6} %.

Способностью к люминесценции вещество обладает в различном агрегатном состоянии — газообразном, жидком и твердом (аморфном или кристаллическом). В последнем случае для того чтобы кристалл стал люминесцирующим, необходима достаточная концентрация в нем так называемых центров свечения, роль которых выполняют дефекты структуры. Это точечные дефекты кристалла (первая группа дефектов), имеющие атомные размеры (вакансии, межузельные атомы и атомы растворенных в кристалле примесей, сложные сочетания вакансий и примесей и т. д.). Центры свечения чаще всего связаны с примесными дефектами — активаторные центры. Собственные дефекты структуры играют важную роль в образовании различных центров захвата свободных зарядов и нередко также входят в состав центров свечения. Вторую группу дефектов кристаллической решетки составляют одномерные, линейные, двумерные и поверхностные дефекты, способствующие во многих случаях лучшему растворению примесей в кристалле.

В зависимости от вида энергии, используемой для возбуждения, различают фото (возбуждение световыми фотонами)-, рентгено (рентгеновскими лучами)-, катодо (возбуждение электронами)- и электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем) и т. д. Люминесценция во всех случаях возникает при переходе люминесцирующего вещества из возбужденного состояния в невозбужденное (основное).

При фотолюминесценции обычно происходит прямое возбуждение оптически активных центров. Длина волны излучения всегда больше длины волны возбуждения, поскольку часть энергии рассеивается без излучения.

При рентгенолюминесценции возникает возбуждение основного вещества с образованием свободных зарядов (электронов и дырок) — ионизация свободных экситонов и т. д. В дальнейшем энергия возбуждения в общем случае может затрачиваться на возбуждение активаторных или решеточных центров, запасаться кристаллом или рассеиваться в виде фотонов. В природных условиях запасание свето-

сумм происходит в результате воздействия на минерал радиоактивного излучения.

Освободить локализованные на различных центрах заряды можно разным путем. Эффективен нагрев минерала, приводящий к рекомбинации освобожденных зарядов с партнерами противоположного знака (свободных электронов с локализованными дырками и наоборот) и к излучению. В этом заключается отличие термолюминесценции от стационарных видов люминесценции, т. е. излучения минерала в процессе возбуждения.

Основные характеристики люминесценции минералов получают с помощью аппаратуры, состоящей из следующих элементов: источника возбуждения, монохроматора, позволяющего выделять различные участки спектра, детектора излучения и регистрирующего устройства.

В качестве источников возбуждения обычно используют ртутно-кварцевые и ксеноновые лампы, необходимые участки спектра излучения которых выделяют с помощью специальных светофильтров (для ультрафиолетовой области — УФС-1, УФС-2, УФС-6) или монохроматоров. Наиболее часто применяют: лампы типа СВД-120А, ДРШ-250, ДРШ-500, ПРК-2, ДКсШ-200, ДКсШ-500, ДКсШ-1000; стационарный осветитель ОИ-18 и переносной осветитель ЛСП-101 с питанием от аккумулятора. Источником рентгеновских лучей при исследовании спектров рентгенолюминесценции может служить переносная рентгеновская установка УРС-55 (УРС-1,0) с трубками БСВ-2. Для возбуждения люминесценции минералов рекомендуется применять двойные монохроматоры, позволяющие избавиться от рассеянного света в спектре. При исследовании слабосветящихся объектов используют светосильные монохроматоры, обладающие хорошим разрешением. Практически во всех типах установок регистрация спектров фото-, рентгено- и термолюминесценции минералов осуществляется с помощью фотоэлектронных умножителей ФЭУ (ФЭУ-39, ФЭУ-38, ФЭУ-79, ФЭУ-28, ФЭУ-106).

При рентгено- и термолюминесцентных исследованиях наиболее целесообразно анализировать порошкообразные мономинеральные фракции с размером зерен 0,1—0,25 мм, что значительно упрощает интерпретацию результатов. Для изучения спектров фотолюминесценции желательно иметь монокристаллы.

Достижения в области люминесцентной спектроскопии дали новый толчок в развитии даже традиционных и, пожалуй, самых «старых» методов, таких, как люминесцентная диагностика минералов. Спектры излучения диагностируемых минералов — более надежный критерий их отличия, чем регистрируемые визуально цвет и интенсивность свечения. Метод люминесцентной диагностики хорошо себя зарекомендовал при поисках и обогащении урановых руд, в частности минералов уранила. В настоящее время разработаны люминесцентно-спектральная диагностика минералов уранила из микронавесок при низких температурах и комплексная диагностика с использованием нескольких спектроскопических методов (люминесценции, оптической и ИК-спектроскопии), частично дополняющих друг друга и позволяющих диагностировать и нелюминесцирующие минералы.

Люминесцентная диагностика основана на способности большинства минералов уранила люминесцировать голубовато-зеленым, желто-зеленым или желтым цветом при низкой температуре и фотовозбуждении. Характерный спектр излучения, в котором присутствуют полосы и линии тонкой структуры, обусловлен уранил-ионом UO_2^{2+} . В зависимости от химической связи и состава лигандов, окружающих ион, типа искажения локальной симметрии изменяется характер тонкой структуры спектров люминесценции, обусловленной наложением на основной излучательный чисто электронный переход (ν_0) колебаний как самого уранил-иона (валентных симметричных колебаний ν_s , антисимметричных ν_a и деформационных ν_d), так и окружающих радикальных группировок (CO_3 , PO_4 , AsO_4 , SiO_4 , MoO_4 , VO_4 , OH , H_2O и др.).

Предлагаются следующие диагностические параметры: положение полосы электронного перехода (ν_0), частота симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_a) колебаний, отношение интенсивности полос $I(\nu_a)/I(\nu_s)$, длительность затухания свечения τ , характеристические частоты колебаний анионных и водных группировок (ИК-спектры).

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ТАБЛЕТОЧНЫМ ОКОНЧАНИЕМ

До начала 70-х годов в радиогеохимической практике для определений содержания урана в горных породах широко использовался люминесцентный метод с перловым окончанием, предел обнаружения урана в котором ($1 \cdot 10^{-4} \%$) был недостаточным для его эффективного применения при радиогеохимических исследованиях.

Коллектив специалистов под руководством А. Н. Сергеева выполнил исследования, в результате которых был разработан новый таблеточный вариант люминесцентного определения урана, превосходящий перловый по многим характеристикам*. Методика таблеточного варианта утверждена Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) Мингео СССР.

Для определений содержаний урана этим методом используется порошковая проба, измельченная до 75 мкм. Аналитический процесс включает следующие операции: разложение пробы, отделение урана от примесей-гасителей люминесценции, приготовление люминесцентного образца (таблетки), фотометрирование таблетки.

Определение урана производится в двух вариантах, условно названных ЦАЛ-1 и ЦАЛ-2**. В варианте ЦАЛ-1 масса навески пробы 0,2 г, в варианте ЦАЛ-2 — 0,2—1 г. Вариант ЦАЛ-2 отличается от ЦАЛ-1 более жестким разложением (не разлагаются только циркон и тантало-ниобаты), а в случае навески массой 1 г — лучшим пределом обнаружения.

* В разработке методики участвовали Б. Я. Юфа, Г. Ф. Губанова, М. Т. Кричек, Е. З. Бердышева, В. В. Вишневская, З. Г. Серова, Н. М. Гусева, Н. И. Сергеева.

** Вариант ЦАЛ-2 со временем был модернизирован (ЦАЛ-2М) в части отделения урана от примесей-гасителей люминесценции.

Разложение пробы. Вариант ЦАЛ-1. Навеска пробы массой 0,2 г, если она содержит органические вещества, прокаливается в муфельной печи при $t=450-500$ °С и переносится в жаростойкий стакан емкостью 50 мл, в который добавляют 0,5 мл серной кислоты (1:1) и 1 мл 10 %-ного раствора фтористого аммония; все нагревают и упаривают досуха на электрической плитке слабого нагрева, а затем на плитке сильного нагрева до прекращения выделения белых паров.

Варианты ЦАЛ-2 и ЦАЛ-2М. Пробу после прокаливания (если это необходимо) помещают в жаростойкий стакан емкостью 50 мл, добавляют 16 мл смеси кислот из двух частей серной (1:1), четырех частей 42 %-ной хлорной, семи частей соляной и трех частей азотной концентрированных кислот; все нагревают и упаривают досуха на электрической плитке слабого нагрева, а затем на плитке сильного нагрева до прекращения выделения белых паров. Осадок обрабатывают 2—3 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают до влажных солей.

Отделение от примесей-гасителей люминесценции в вариантах ЦАЛ-1 и ЦАЛ-2. К сухому остатку пробы после разложения добавляют 10 мл горячей 10 %-ной соды, а через 1—2 ч — 2—3 капли насыщенного раствора сульфида натрия и оставляют на ночь.

В случае варианта ЦАЛ-2М к пробе добавляют 0,35—1 мл концентрированной азотной кислоты, 5 мл дистиллированной воды и 8—10 г азотнокислого магния. Проба нагревается до растворения азотнокислого магния, а затем охлаждается. Уран экстрагируется двумя порциями этилацетата по 10 мл. Экстракты промываются насыщенным раствором азотнокислого магния, объединяются и упариваются досуха на водяной бане или на закрытой электрической плитке. К осадку добавляются 4 мл 5 %-ной соды.

Приготовление таблеток. Аликвоты (0,1 мл для вариантов ЦАЛ-1 и ЦАЛ-2 и 0,2 мл для ЦАЛ-2М) содового фильтрата помещаются в платиновые микрочашечки и высушиваются в сушильном шкафу. К сухому остатку добавляется плав (флюс) в количестве, зависящем от размера микрочашечки, который сплавляется в муфельной печи 10—15 мин при $t=700$ °С. Полученные таблетки помещаются в гнезда холодного керамического штатива и спустя 10—15 мин проводится фотометрирование.

Для перехода от показаний фотометра к числовому выражению содержания урана предварительно строится градуировочный график. С этой целью используются стандартные таблетки, приготовленные в тех же условиях из растворов с известным содержанием урана.

Приготовление плава. Для приготовления плава применяют реактивы марок ОСЧ или ХЧ. В фарфоровой ступке перемешивают 9 г фтористого натрия и 91 г карбоната калия — натрия. Смесь сплавляется в платиновой чашечке при $t=700$ °С до прозрачного состояния. Карбонат калия — натрия можно заменить 45,5 г карбоната натрия и 45,5 г карбоната калия.

Приготовление стандартного раствора азотнокислого урана.

Навеска 2,11 г азотнокислого урана растворяется в небольшом объеме дистиллированной воды, к раствору добавляется 10 мл кон-

центрированной азотной кислоты; затем в мерной колбе объем раствора доливают до 1 л дистиллированной водой. В 1 мл полученного раствора содержится 0,001 г урана (более точное значение устанавливается путем взвешивания). Рабочие стандартные растворы с меньшей концентрацией урана готовятся разбавлением основного раствора. При разбавлении растворы подкисляются из расчета 10 мл концентрированной азотной кислоты на 1 л раствора.

Для выполнения люминесцентных определений урана в таблеточном варианте используются следующие аппаратура и оборудование: фотометр типа ФАС (ФАС-1, ФАС-2) или другие аналогичные фотометры; муфельная печь типа МП-24 с терморегулятором и термопарой; платиновые микрочашечки (крышки к микротиглям, изделие 109—3 по ГОСТ 6563—75); микропипетки на 0,1 мл; керамические штативы с гнездами для платиновых микрочашечек; пинцет.

Погрешность воспроизводимости метода. Для массовых долей урана более 0,001 % относительная погрешность воспроизводимости составляет 12 %. Верхний предел определений 0,02 %. Предел обнаружения урана при навеске пробы массой 0,2 г равен $2 \cdot 10^{-5}$ %, а при навеске массой 1 г — $5 \cdot 10^{-6}$ %.

10. МЕТОДЫ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

Методы термобарогеохимии предназначены для определения температур минералообразования, давления, агрегатного состояния, состава и концентрации минералообразующих растворов на базе изучения включений минералообразующих сред в минералах и породах, а также для установления ореолов пропаривания во вмещающих породах вблизи рудных тел, кинетики газовыделения пород и минералов, относительной возрастной специализации геологических образований, определения источников сноса при осадконакоплении, выявления путей движения рудоносных растворов и др. Данные, полученные этими методами, позволяют судить о генезисе, производить геолого-геохимические корреляции и служат поисковыми критериями.

В процессе роста минералов происходит захват минералообразующих сред, которые обособляются в них в виде включений. Представляется, что в момент кристаллизации минералообразующая среда была гомогенной. В процессе остывания растворы в вакуолях претерпевали фазовые превращения: выделялась жидкая, газовая и иногда одна или несколько твердых фаз. Нагревание включений до их гомогенного состояния позволяет получить данные о существовавшем термодинамическом уровне кристаллизации.

Важнейшие параметры минералообразования устанавливаются следующими методами термобарогеохимии: температура — метод гомогенизации и, в частных случаях, декрепитации; давление — расчеты с использованием материалов термо- и криометрии многофазовых включений; состав растворов — химические и физические аналитические испытания, отчасти криометрия; концентрация растворов — криометрия. В практике поисковых работ хорошо зарекомендовала себя декрепитометрия. Возможности каждого из перечисленных методов зависят от объектов исследования и уровня технического оснащения.

Наиболее полная картина рудообразования может быть получена лишь при комплексном изучении включений всеми методами. В настоящее время самыми распространенными являются методы термо- и декрепитометрии.

При отборе проб для термобарогеохимических исследований необходимо отбирать свежие неветреные образцы, исключать всякое химическое и ограничить механическое воздействие на них с целью сохранности включений. Оптимальна подготовка проб вручную (дробление, истирание). Термобарогеохимические исследования включают несколько этапов. После изучения минерального состава образцов и просмотра шлифов производится статическое описание под микроскопом геохимических систем включений с разделением их на первичные, первично — вторичные и вторичные. Фиксируются количество, взаимное расположение, форма, фазовый состав и другие особенности включений. Для этой цели лучше всего использовать биологические микроскопы. Путем предварительного охлаждения препарата и просмотра его под микроскопом с подогревом (30—40 °С) можно установить наличие во включениях углекислого газа и некоторых органических веществ. Выбранные для исследования включения подвергаются сначала замораживанию, а потом нагреванию. Затем выполняется микроанализ содержимого включений, чаще всего методом водной вытяжки. Валовый анализ газовой фазы желателен сопровождать волюмометрическими испытаниями индивидуальных включений. В настоящее время при исследовании газовой-жидких включений (ГЖВ) привлекаются лазерный, рентгеноспектральный, масс-спектрометрический, электронографический, люминесцентный и другие виды анализов.

Производительность методов термобарогеохимии различна в связи с особенностями исследуемых объектов. К экспрессным методам можно отнести декрепитометрию и определение количества отдельных компонентов растворов.

Результаты исследований оформляются в виде таблиц и графиков; включения зарисовываются и фотографируются.

При интерпретации полученных данных о химическом составе включений необходимо учитывать, что распад флюидной системы на барьере минералоотложения вызывает изменение в соотношениях отдельных компонентов растворов: некоторые компоненты связываются в минеральные формы, другие дегазируют или накапливаются в остаточном растворе. Перспективы методов термобарогеохимии в связи с возрастанием техники аналитических исследований практически неограниченны.

Метод гомогенизации газовой-жидких включений — наиболее распространенный среди методов термобарогеохимии. Он основан на том, что в процессе нагревания визуально фиксируется температура перехода гетерогенной системы ГЖВ в первоначальное гомогенное состояние. Метод дает надежные цифры минимальной температуры минералообразования для ГЖВ размером не менее нескольких микрометров. Однако, как показали теоретические исследования и экспериментальные работы, для правильной интерпретации полученных данных следует учитывать ряд факторов.

Установлено, что для определения температур отложения минералов следует использовать только первичные и первично — вторичные ГЖВ, т. е. включения, образовавшиеся сингенетично с минералом. Для получения температур необходимо исследовать ГЖВ, сохранившие свою герметичность и не имеющие следов изменения объема или перенаполнения при более поздней перекристаллизации минерала-хозяина. Непригодными для гомогенизации считаются ГЖВ, образовавшиеся из гетерогенных растворов. Последние устанавливают по присутствию в минерале нескольких рядом расположенных ГЖВ с разным коэффициентом заполнения.

Температура гомогенизации (Тг) меньше температуры формирования минерала (в частном случае равна ей). Наиболее существенное влияние на это отклонение оказывают давление и плотность раствора в момент минералообразования. Экспериментами установлено, что при давлении $200-400 \cdot 10^5$ Па поправка на давление составляет $10-20$ °С, при $400-600 \cdot 10^5$ Па — $20-40$ °С, при больших давлениях достигает 120 °С. Влияние плотности растворов менее существенно и для урановых месторождений этой поправкой можно пренебречь.

Термометрическим исследованиям предшествуют калибровочные работы системы термокамера — термопара — измерительный прибор. В качестве калибровочных эталонов используются соли марки ХЧ, не разлагающиеся и не образующие побочных соединений при нагревании на воздухе. Наибольшее распространение получили следующие соли с температурой плавления (градусы Цельсия): NH_4NO_3 — $169,6$; AgNO_3 — $208,5$; NaNO_3 — 308 ; KNO_3 — 336 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 398 . Кристаллик соли помещается в термокамеру в тех же условиях, что и минерал для определения Тг. Момент плавления соли, так же как и Тг, определяется визуально. Показаниям измерительного прибора соответствует температура плавления соли минус комнатная температура (температура холодных спаев термопары). Для каждого эталона проводится не менее десяти параллельных определений.

Калибровочный график для хромель-алюмелевой термопары в интервале $0-700$ °С представляет собой график линейной функции в координатах температура — милливольты ЭДС термопары.

Тг определяется по формуле $T_g = T_1 + T_2$, где T_1 — температура, соответствующая ЭДС термопары; T_2 — температура холодных спаев термопары, равная комнатной температуре. Знание последней необходимо при каждом замере Тг.

Как показали многолетняя практика и экспериментальные исследования, оптимальная скорость нагревания при массовом определении Тг составляет $5-10$ °С/мин. Для более тонких исследований скорость нагрева следует уменьшить.

Предварительные микроскопические исследования ГЖВ, необходимые для выяснения их генетического типа (первичные, вторичные), степени сохранности и т. д., удобно проводить в полированных с двух сторон прозрачных пластинах толщиной более $0,1$ мм. Если позволяет прозрачность минерала, возможна работа с зернами или сколами минерала небольших размеров. Зерна минералов или части полированных пластинок с выявленными ГЖВ, удовлетворяющие необходимым требованиям, помещаются в термокамеру и нагреваются при по-

стоянной скорости нагревания. Температура перехода содержимого ГЖВ в гомогенное состояние принимается с учетом температуры холодных спаев термопары за температуру гомогенизации включения. Значения T_g газовой-жидких включений с введенными поправками отвечают минимальной истинной температуре отложения минерала. T_g включений с твердой фазой, соответствующая полному растворению последней в жидкости, характеризует температуру, близкую к верхнему температурному пределу отложения минерала.

Результаты массовых исследований первичных ГЖВ в образцах (минералах), отобранных со всего месторождения и обработанных согласно законам математической статистики, соответствуют интервалу температур его формирования в целом.

Метод декрепитации — один из основных методов прикладной термобарогеохимии. Он лежит в основе декрепитометрической съемки рудных полей по ореолам пропаривания и шлиховзрывного метода поисков постмагматических месторождений и погребенных россыпей. Этот метод используется ограничительно для целей минералогической термометрии из-за неразработанности теории и имеет ряд ограничений, детально рассмотренных в работах Н. П. Ермакова и Ю. А. Долгова.

Метод основан на явлении растрескивания (взрывания) герметизированных ГЖВ, наступающего после достижения ими гомогенизации, вызванного резким увеличением давления в них вследствие значительной разницы коэффициентов расширения минерала и содержимого ГЖВ при нагревании. В отличие от метода гомогенизации с помощью декрепитации можно получать в некоторых случаях приближенные температурные характеристики и непрозрачных минералов.

Метод был предложен Г. Скоттом. Первая декрепитационная установка была создана П. Пичем в 1949 г. В большом числе современных приборов использован акустический способ регистрации растрескивания ГЖВ. Распространены декрепитометры, в которых измеряется приращение давления в регистрирующей системе, возникающее в момент вскрытия ГЖВ. Среди установок, выпущенных малыми сериями и применяемых в лабораторной практике, следует отметить ЛДУ-2М, Д-1 (акустические декрепитометры) и ВД-1 (вакуумный декрепитометр).

Все декрепитационные установки состоят из следующих узлов: 1) датчика, воспринимающего акустические и механические колебания, возникающие при растрескивании ГЖВ; в вакуумных и вновь разрабатываемых газодинамических установках датчиком регистрируется соответственно приращение давления в системе или появление в ней газа; 2) усилителя импульсов; 3) регистратора количества импульсов с устройством фиксации их в заданном интервале температур; 4) блока равномерного нагрева исследуемого минерала (породы). Основные акустические и электрические параметры акустических декрепитометров приведены в работе А. Д. Хотеева.

Декрепитационные установки калибруются по температурам растрескивания искусственных кварцев с известными температурами и давлением роста. Ошибка измерений температуры на декрепитационной установке ЛДУ-2М не превышает $\pm 10^\circ\text{C}$.

Для декрепитационного анализа применяются минералы и породы, измельченные до 1—0,1 мм. Масса навески для одного замера зависит от плотности минерала и числа включений в нем. В основном она выбирается опытным путем и чаще всего составляет 0,2—0,5 г. Для анализа на вакуумном декрепитометре масса пробы уменьшается.

Выбранная навеска минерала (породы) помещается в датчик и равномерно нагревается со скоростью 10—20 °С/мин. При этом регистрируется число импульсов, приходящихся на температурный интервал нагрева, равный 10—20 °С. Результаты автоматически фиксируются в графической форме в координатах: количество взрывов (импульсов) — температура нагрева (рис. 70).

За температуру декрепитации (Тд) минерала принимается температура начала максимума взрывов первичных ГЖВ. Выделение на декрептограммах максимумов взрывов первичных ГЖВ возможно только после предварительного микроскопического изучения включений и определения их Тг. Эти включения могут быть изучены в том же или в других минералах, одностадийных с исследуемым. Взрывы включений в минералах подчиняются действию двух противоположно направленных процессов: увеличению внутреннего давления в ГЖВ и сопротивлению минерала на разрыв. В связи с невозможностью количественной оценки сил, способствующих и препятствующих взрывам включений, наибольшей информативностью обладают первичные ГЖВ, расположенные вблизи поверхностей зерен минерала и характеризующиеся наибольшим среди других включений той же генетической группы коэффициентом заполнения, т. е. имеющие наименьшую Тг. Взрывы этих включений происходят при сравнительно небольшом внутреннем давлении вследствие малого сопротивления на разрыв тонкой изолирующей стенки минерала, которое достигается незначительным перегревом над Тг. Как показали исследования, Тд в таком случае равна, в пределах ошибки метода декрепитации, минимальной Тг первичных включений минерала. С учетом поправок на давление и плотность минералообразующих растворов Тд близка к минимальной истинной температуре формирования минерала.

Следы воздействия гидротермальных растворов на породы фиксируются по увеличению их декрепитационной активности, что приносит неограниченную пользу на стадии поисковой разведки рудных месторождений. Особенно информативны при декрепитационном анализе пород два момента: 1) сдвиг начала массовых взрывов в сторону низких температур свидетельствует о высокой насыщенности пород углекислым газом; 2) коэффициент метасоматической флюидонасыщенности (процентное отношение суммы импульсов при температурах нагрева выше 400 °С к общей сумме импульсов растрескивания) резко возрастает в метасоматических породах и зонах, обрамляющих их, и составляет более 70 %.

Выявленные с помощью методов гомогенизации и декрепитации температуры формирования урановых и сопутствующих им других минералов соотноствуются температурам образования минералов-термометров, хорошо коррелируются с результатами экспериментальных исследований по синтезу настурана и уранинита. В последнее двадца-

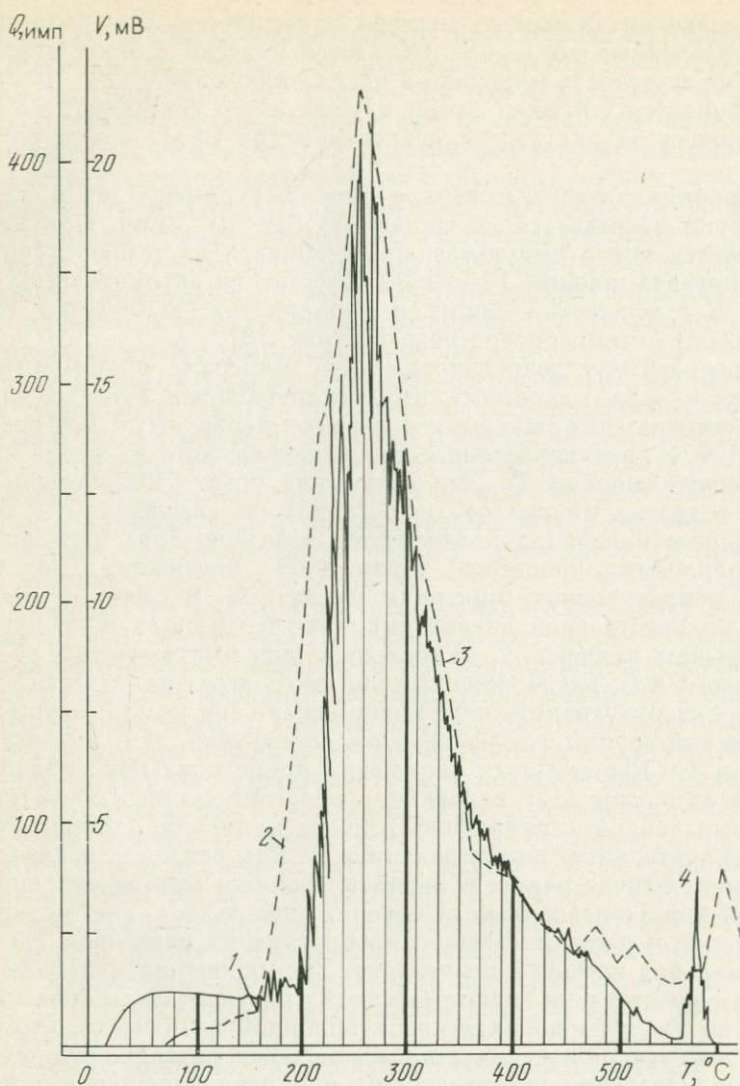


Рис. 70. Декрептограммы кварца.

1 — точка декрепитации; полученные на установке декрептограммы; 2 — акустической типа ЛДУ-2М, 3 — опытной газодинамической; 4 — максимум растрескивания, связанный с α - β переходом кварца, при $t=573$ °С

тлетие систематические термометрические исследования урановых месторождений ведутся в больших объемах, что позволило с высокой степенью достоверности выяснить температурные условия формирования основных минеральных типов урановых руд.

Установлено, что отложение урановых минералов, относящихся к различным типам оруденения, проходило при разных температурах. Так, протерозойские ураниниты образовались при $t=400$ —

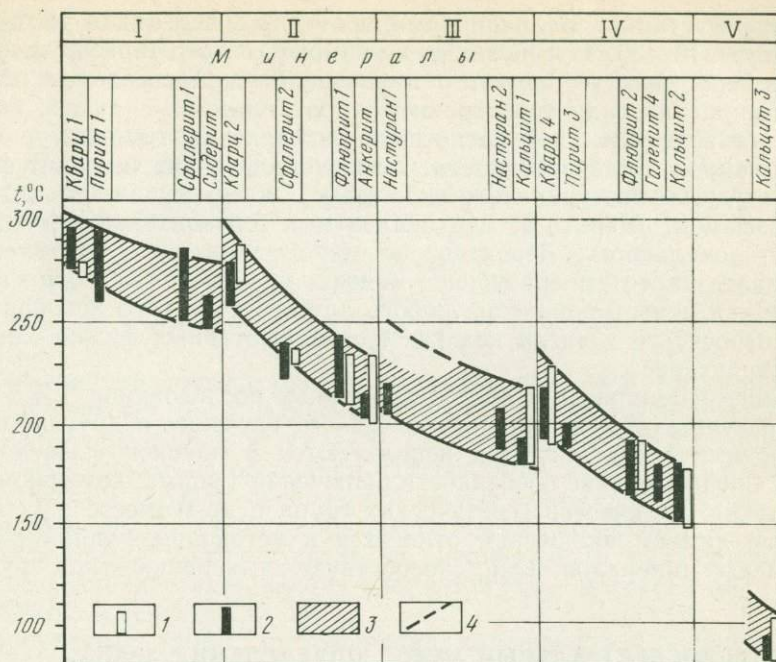


Рис. 71. Температурный режим минералообразования гидротермального уранового оруденения настуран-молибденит-кальцитового минерального типа.

Интервал температур, полученный методом: 1 — гомогенизации; 2 — декрепитации; 3 — общий интервал температур выделения минералов; 4 — предполагаемая граница температурного интервала.

Стадии: I — кварц-сульфидная, II — кварц-сульфидно-анкеритовая, III — настурановая, IV — кварц-флюорит-кальцитовая, V — дикцит-кальцитовая

350 °С; настураны палеозойских месторождений 240—180 °С, а настураны позднеальпийского возраста 150—110 °С. В той же возрастной последовательности уменьшаются общие интервалы температур формирования изученных типов оруденения. Образование уранинитовых месторождений протекало в температурном интервале 500—200 °С, герцинского настуран-молибденитового и настуран-кальцитового оруденения 300—100 °С. Формирование позднеальпийских месторождений настуран-кальцитового типа произошло при $t = 250 \div 80$ °С. Установлено, что отложение минералов на любой стадии минерализации изученных типов руд, так же как и на настуран-молибденит-кальцитовых месторождениях (рис. 71), протекало на фоне постепенного понижения температуры. Так как последняя неразрывно связана с другими физико-химическими характеристиками рудообразующего раствора, есть основание, считать, что и их значения в ходе минералообразования отдельной стадии изменяются постепенно. В отличие от этого температурный режим формирования руд в целом характеризуется дискретным уменьшением температур минералообразующих растворов. Температура минералообразующих сред на границах между стадиями изменяется скачкообразно, обычно увеличиваясь в начале каждой по-

следующей стадии. Величина температурных перепадов находится в пределах 10—30 °С и не зависит от минерального типа оруденения. Это явление свидетельствует о пульсационном поступлении растворов, что присуще гидротермальному рудоотложению.

Многочисленные систематические определения температур отложения наиболее распространенных минералов (кварц, кальцит, флюорит и др.) настуран-молибденитовых и настуран-кальцитовых руд позволили выявить их вертикальную и горизонтальную температурную зональность. Вероятно, по мере накопления фактического материала палеотемпературная модель уранового месторождения, так же как и месторождения любого другого полезного ископаемого, будет относиться к числу важных и информативных физико-химических характеристик.

Гомогенизационные и декрепитационные исследования ГЖВ вместе с результатами их микроскопического изучения и других термобарогеохимических анализов используются в поисково-разведочных целях. Специфические особенности включений (форма, коэффициенты заполнения, количество генетических групп и др.) вместе с Тг и Тд, а также химизм включений относятся к устойчивым типоморфным признакам минералов. Они способствуют выяснению типа рудогенеза.

11. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА, ТОРИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С начала 70-х годов для определения урана в рудах и горных породах широкое распространение получил рентгеноспектральный метод в варианте учета различия матриц исследуемых проб и стандартного образца (СО), используемого для градуировки по некогерентно рассеянному на пробе излучению характеристических линий рентгеновской трубки. Этот вариант метода в настоящее время применяется для выявления не только урана, но и других элементов, имеющих практическое значение при поисково-разведочных работах на уран, в частности, германия, мышьяка, селена, рублидия, стронция, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, свинца, тория и др. К новейшим радиометрическим методам определения в рудных образцах U, Ra, Rn, Pa, RaD, UTh относится метод, разработанный И. П. Шумилиным [43].

Возможность учета матричного эффекта по отношению интенсивности флуоресцентного излучения исследуемого элемента к рассеянному на пробе рентгеновскому излучению впервые была показана Ч. Андерманом и И. Кемпом в 1958 г. В 1967 г. В. Ганивье и Т. Арналь установили возможность учета матричного эффекта по некогерентно рассеянному на пробе излучению $K\alpha$ -линии молибденового анода рентгеновской трубки. В 1968 г. и 1969 гг. С. С. Ленин с соавторами показали эффективность этого варианта метода для определений урана в геологических пробах.

Большое значение для расширения применения рентгеноспектрального анализа (РСА) в рассматриваемом варианте имел выпуск рентгеновских анализаторов (ФРА-4, АРФ-4, АРФ-4М и АРФ-6), спе-

циально приспособленных для определения различных элементов с учетом матричного эффекта по некогерентно рассеянному излучению.

Анализ массовой доли Q_n некоторого элемента в пробе осуществляется на основе изменений скоростей счета импульсов, обусловленных флуоресцентным излучением на выбранной аналитической линии от пробы ($i_{лп}$) и от СО ($i_{ло}$), а также от некогерентно рассеянного излучения на пробе ($i_{нп}$) и на СО ($i_{но}$). Для расчета Q_n используются следующие формулы:

$$Q_n = K \frac{i_{лп} - \Phi_n}{i_{нп} - \Delta} lM;$$

$$K = Q_0 (i_{ло} - \Phi_0) / (i_{но} - \Delta),$$

где K — градуировочный коэффициент; Φ_0, Φ_n — фон (Φ) при изменении флуоресцентного излучения СО и пробы соответственно, определяемый по формуле $\Phi = aI_n + b$ (a, b — параметры фоновой прямой, определяемые на основании измерений величин i_n и i_n в химически чистых, в смысле содержаний определяемых элементов, реактивах); Δ — фон при измерении некогерентно рассеянного излучения; l, M — поправки соответственно на нелинейность градуировочного графика и влияние вмещающих элементов; Q_0 — массовая доля определяемого элемента в СО.

Порошковые пробы до измерения измельчаются, крупность зерен — не более 70 мкм; во многих случаях требуется более тонкое измельчение (менее 40 мкм). Измельченная проба помещается в металлическую тарелочку диаметром 30 мм и высотой не менее 4 мм и для измерений устанавливается под пучок первичного излучения рентгеновской трубки. Слой пробы толщиной 4 мм можно считать для флуоресцентного излучения «бесконечно» большим. Из общей массы порядка 4—5 г, содержащейся в тарелочке, эффективной является лишь масса порядка 0,25 г.

Возбуждаемое в атомах пробы рентгеновским излучением флуоресцентное излучение и рассеянное на пробе первичное излучение рентгеновской трубки, проходя через коллиматор, попадают на пластинку кристалл-анализатора, изогнутую по приближенно цилиндрической поверхности. Это излучение разлагается кварцевым кристалл-анализатором в спектр.

На пути пучка располагаются приёмные щели. Одна из приёмных щелей выделяет характеристическое излучение определяемого элемента, а другая — некогерентно рассеянное на пробе характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Применение имеющейся в анализаторе специальной заслонки позволяет направлять на детектор для измерений последовательно то или другое проходящее через щель излучение.

В анализаторе имеется электронный таймер, с помощью которого можно автоматически остановить счет импульсов. Для охлаждения анода рентгеновской трубки используется проточная вода с температурой не более 20 °С и с расходом не менее 12 л/мин.

Чтобы снизить интенсивность рассеянного излучения на аналитической линии, между рентгеновской трубкой и измеряемым препара-

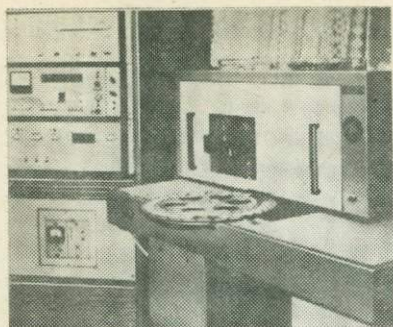


Рис. 72. Общий вид анализатора АРФ-6

том помещается алюминиевый фильтр. В анализаторах АРФ-4М и АРФ-6 этот фильтр подводится под трубку с помощью электромагнитного привода, что позволяет измерять флуоресцентное излучение с фильтром и отводить его при измерениях некогерентно рассеянного излучения.

Кристалл-анализатором в приборах АРФ служит кристалл кварца, диффразирующими плоскостями у него являются плоскости ромбоэдра (1011).

0,03—0,18 нм. Анализаторы ФРА-4 и АРФ-4 — более узкий спектральный диапазон — 0,05—0,12 нм (рис. 72).

Фиксированная настройка аналитических линий предусмотрена на приборе ФРА-4 только для урана и тория, на анализаторе АРФ-4 — для урана, тория и свинца, а на анализаторах АРФ-4М и АРФ-6 — на шесть элементов (включая уран и торий).

Существуют кратко- и долговременные аппаратные погрешности анализаторов. Их величины для разных приборов соответственно равны: ФРА-4 и АРФ-4 — 1 %, АРФ-4М — 0,5 %, АРФ-6 — 0,3 %, ФРА-4, АРФ-4, АРФ-4М — 2 %, АРФ-6 — 1,5 %.

В загрузочном устройстве анализаторов имеется десять гнезд, в каждое из которых вставляются тарелочки с пробами, стандартными образцами или с основами. Результаты измерений регистрируются через цифровое табло и стрелочный индикатор. Имеются выводы на самописец или на цифроречитательное устройство (ЦПУ). Анализатор АРФ-6 комплектуется перфоратором. Во многих лабораториях анализаторы типов ФРА и АРФ по предложению В. А. Фелелова при участии В. Г. Тошачова, А. Е. Гринина и др. оснащены автоматической системой измерений (АСИ).

В состав АСИ входят механизм транспорт-сменника проб с датчиком номера гнезда, электронно-командное устройство и ЦПУ. Наличие на транспорт-сменнике 30 гнезд для тарелочек, в сочетании с имеющимися в самом приборе 10 гнездами, позволяет одновременно анализировать 35—36 проб (в остальных гнездах размещаются тарелочки со стандартными образцами и основами для оценки параметров фоновой прямой). Электронно-командное устройство осуществляет управление прибором в заданных режимах измерений и вывод информации о результатах измерений на ЦПУ.

Воспроизводимость определений урана в рассматриваемом варианте метода при измерениях по его L_{α_1} — линии с использованием рентгеновской трубки БХВ6 в интервале массовых долей от предела обнаружения (L) до 3 % характеризуется уравнением абсолютной среднеквадратической погрешности $\sigma = 1 \cdot 10^{-4} + 0,025Q$, где Q — массовая доля урана, %.

Порог чувствительности составляет $3 \cdot 10^{-4}$ % U. Примерно такой же порог чувствительности и при определении тория, свинца, селена, рубидия, ниобия и молибдена. Несколько более высокие пороги чувствительности характерны для циркония ($6 \cdot 10^{-4}$ %) и мышьяка ($1 \cdot 10^{-3}$ %). Верхний предел определений большинства элементов данным методом 3—10 %.

Производительность РСА при работе без АСИ для рудных проб порядка 200 элементо-определений в смену, для проб с кларковым содержанием — порядка 100. При использовании АСИ производительность возрастает на 25—30 %.

Для повышения качества анализов в геологических пробах методом РСА в большинстве лабораторий, где он применяется, внедрена система управления качеством аналитических работ (УКАР). При изготовлении СО (ГСО) учитывается специфика метода РСА. Сравнение методом РСА отечественных ГСО урана с наиболее точными стандартами (тип S) Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) показало практически полное совпадение рассчитанных по этим образцам градуировочных коэффициентов.

Основные достоинства рассматриваемого варианта рентгеновского анализа следующие: 1) широкий диапазон определяемых массовых долей, что позволяет выполнять количественный анализ элементов в рудах и в горных породах; 2) высокая воспроизводимость результатов; 3) относительно низкая стоимость одного определения (порядка 0,7 руб.); 4) высокая экспрессность (один анализ продолжается около 2 мин); 5) слабая зависимость правильности результатов определений от различия матриц анализируемых проб и стандартных образцов, используемых для градуировки, что позволяет не учитывать для большей части проб их индивидуальные особенности; последнее важно для массовых анализов; 6) применение сравнительно малых навесок (3—5 г); однако масса навесок достаточна для того, чтобы не учитывать локальную неоднородность материала; 7) возможность проведения на одном и том же анализаторе в одной и той же пробе последовательных определений многих компонентов; 8) простота методики измерений и расчета окончательных их результатов, что важно для массовых анализов; 9) возможность практически полной автоматизации аналитического цикла.

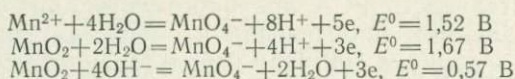
12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Окисляемость пород

О количестве содержащихся в породе активных восстановителей судят обычно по расходу окислителя или изменению окислительно-восстановительного потенциала окислителя после добавки определенной навески исследуемого материала. Численно величина окисляемости (восстановительной емкости) зависит от метода окисления и природы окислителя.

Чаще других в качестве окислителя используется перманганат калия, способный окислять как минеральную, так и органическую хи-

мически активную часть содержащихся в породе восстановителей. В зависимости от кислотности среды окислительный эквивалент перманганата изменяется. В кислой среде марганец восстанавливается до двухвалентного состояния, теряя пять электронов. В нейтральной и щелочной среде восстановленным продуктом является двуокись марганца, т. е. в полуреакции участвуют три электрона:



Отмеченные различия окислительного эквивалента перманганата калия в среде разной кислотности определяют необходимость потенциометрического титрования при фиксированном значении кислотно-щелочного равновесия.

Из соображений удобств сравнения кривых потенциометрического титрования со шкалой стандартных потенциалов целесообразно титрование проводить при $\text{pH} = 0$ (1N р-р H_2SO_4). Максимум окислительно-восстановительной буферности вблизи величин стандартных потенциалов изучаемых окислительно-восстановительных систем позволит ориентироваться в природе титруемых восстановителей.

Единичные сопоставления показали незначительное влияние на величину перманганатной окисляемости суточного пребывания образцов пород на воздухе.

Образцам, хранившимся в атмосфере CO_2 , на воздухе и высушенным свойственно лишь некоторое замедление скорости окисления соответственно приведенному ряду без существенных различий в величинах суммарной окисляемости. Поэтому для ее определения пригодны образцы, отобранные без предохранения от окисления кислородом воздуха.

Окисляемость пород анализируют по следующей методике.

Навеску породы массой около 1 г, растертую до пудры непосредственно перед опытом в агатовой ступке, помещают в ячейку для потенциометрического титрования. Эта ячейка представляет собой широкий стеклянный стакан, герметично закрытый полиэтиленовой крышкой, сквозь которую на пробках пропущены стеклянные термометр, две бюретки (для H_2SO_4 и KMnO_4), два электрода (платинированный и стеклянный), конус электролитического ключа для электрода сравнения (рис. 73).

Оборудованную ячейку с образцом помещают на электрическую магнитную мешалку с подогревом, добавляют в нее из бюретки 50 мл 1N H_2SO_4 , включают мешалку и подогревают пульпу до 50°C для ускорения окисления образца перманганатом.

Величины pH и E_h измеряют на pH -метре-милливольтметре типов ЭВ-74, pH -121 и т. п. Проверив и откорректировав величину pH -0 стеклянным электродом, после добавления каждой капли 0,1N KMnO_4 производится отсчет E_h по платинированному электроду. Для сравнения использовался хлор-серебряный электрод, хотя можно применять и каломельный, хлорталлиевый и т. п.

Перед началом серии определений проводится холостой опыт титрования кислоты перманганатом без навески пород. Обычно на хо-

длостое титрование расходовалась одна капля $KMnO_4$. Титрование образца ведется до величины Eh холостого раствора, не изменяющегося в течение нескольких минут. В процессе титрования после каждого добавления $KMnO_4$ величина Eh уменьшается. Если нет необходимости определения природы потенциалзадающего компонента по величине Eh максимальной окислительно-восстановительной буферности, дожидаться установления неизменяющихся значений Eh после каждой добавки окислителя не следует.

Окисляемость породы O рассчитывается по формуле

$$O = \frac{(a - b) \cdot N}{m} \cdot 8,$$

где a, b — объем окислителя, пошедший на титрование соответственно анализируемой и холостой пробы, мл; N — нормальность окислителя; 8 — эквивалентная масса кислорода (количество кислорода, отвечающее 1 мл N раствора $KMnO_4$, мг); m — масса навески породы, г.

Выполненные таким способом измерения окисляемости пород рудоносного горизонта (рис. 74) показывают исходную стратификацию различий окисляемости. Исходные различия проявляются в повышенном количестве восстановителей вблизи кровли и подошвы слоя (более 1 мг/г породы). На фоне пониженной окисляемости средней части рудоносного горизонта (не более 0,5 мг/г) наблюдается некоторое повышение окисляемости (0,5—1 мг/г) по стратигра-

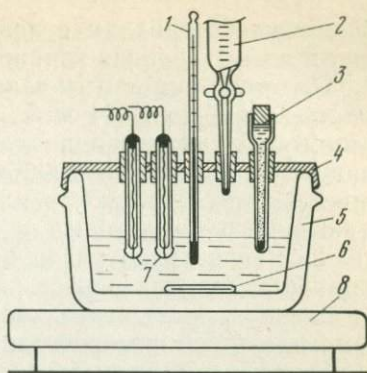


Рис. 73. Ячейка для потенциометрического титрования окисляемости пород.

1 — термометр; 2 — бюретки для кислоты и окислителя; 3 — стеклянный конус электролитического ключа для электрода сравнения; 4 — полиэтиленовая крышка; 5 — стеклянный стакан; 6 — ампула магнитной мешалки; 7 — платиновые электроды; 8 — магнитная мешалка

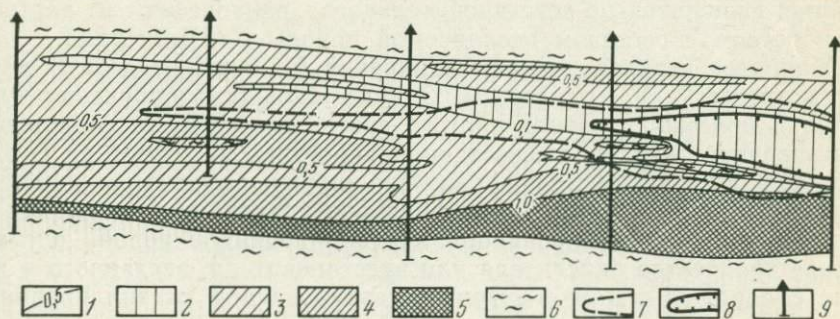


Рис. 74. Окисляемость пород рудоносного горизонта.

1 — изолинии перманганатной окисляемости (мг/г); 2 — <0,1, 3 — 0,1—0,5, 4 — 0,5—1, 5 — 1—10; 6 — водоупорные породы кровли и подошвы горизонта; контуры: 7 — рудного тела, 8 — зоны пластовой лимонитизации; 9 — опробованные скважины

фическим интервалам с повышенным содержанием глинистой фракции в песке и вблизи глинистых линз.

Пластово-лимонитизированные породы характеризуются окисляемостью от 0 до 0,004 мг/л. На продолжении языков максимального развития лимонитизации сероцветные породы характеризуются пониженной величиной окисляемости (меньше 0,1 мг/г), которая распространяется далеко по пласту над мешком рудного ролла и между глинистыми линзами в пределах его нижнего крыла. Следовательно, на исходно различающиеся по окисляемости породы накладывается дополнительное окисление, которое распространяется значительно дальше визуального диагностируемого окисления, выраженного пластовой лимонитизацией.

Определение перманганатной окисляемости пород является дополнительной информацией, указывающей на признаки окислительного изменения пород до их визуального изменения.

Восстановительная способность пород

Состояние окислительно-восстановительного равновесия между породой и пропитывающим ее водным раствором отражает окислительно-восстановительный потенциал E_h . Его измеряют по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода в вольтах или милливольтях.

Во многих окислительно-восстановительных системах, наряду с электронами, участвуют протоны. Активность последних отражают через рН. В общем виде связь между E_h и рН в условиях равновесия различных химических реакций при нормальной температуре и давлении (25 °С, 1 бар) выражается уравнением $E_h = E^\circ + (0,06 \text{ м} \times \text{рН}/\text{п})$, где E° — стандартный потенциал реакции; м и п — соответственно количество протонов и электронов, участвующих в реакции. При определении восстановительной способности пород измеряют оба параметра — E_h и рН.

Понятия E_h и рН относятся к жидкой фазе. Поэтому оценка восстановительной способности пород — это по существу выяснение состояния окислительно-восстановительного равновесия в растворе, равновесном с составом исследуемой породы или минерала.

Наиболее детально методы измерения E_h и рН осадочных пород рассмотрены Г. А. Соломиным. Однако сложность получения и хранения в полевых условиях чистого азота и воды, не содержащей растворенного кислорода, заставила упростить методику, не снижая при этом достоверности и воспроизводимости результатов [19]. Измерения можно выполнять в герметично упакованных образцах пород, насыщенных аэрированной дистиллированной водой. Ограниченное количество окислителя или восстановителя, введенного в контакт с породой при ее насыщении аэрированной дистиллированной водой, после герметизации образца полностью расходуется при взаимодействии с избытком восстановителя или окислителя, содержащегося в породе. В конечном итоге E_h раствора приблизится к равновесному с породой и будет обусловлен ею. То же самое относится к равновесному значению рН.

Состояние химического равновесия в герметично упакованных водонасыщенных образцах приближается к статической модели динамического равновесия, устанавливающегося при взаимодействии воды с веществом пород в условиях полного израсходования растворенного свободного кислорода. Это как раз те условия, которые соответствуют границам зон пластового окисления, где образуется экзогенное эпигенетическое урановое оруденение при наличии соответствующих восстановителей. Строго говоря, взаимодействие дистиллированной воды с породой или минералом несколько отличается от взаимодействия с ними пластовой воды, которая может иметь разный химический состав на разных участках. Однако при выяснении влияния состава пород на величины E_h и pH равновесных растворов удобно пользоваться дистиллированной водой, «загрязненной» лишь растворенным воздухом, поскольку это позволяет устранить действие «посторонних» факторов.

В зоне гипергенеза недра не стерильны. В воздухе, воде и образце могут быть различные микроорганизмы. Но в герметизированном образце активно проявляться может только биоценоз микрофлоры, для функционирования которого образец поставляет необходимый питательный материал. Следовательно, равновесные величины E_h и pH отражают состояние биохимического равновесия породы или минерала с водным раствором, состав которого обусловлен свойствами взятого для исследования образца.

Для определения значения E_h и pH химического равновесия водного раствора с породами и минералами необходимо отбирать «свежие», не окисленные на воздухе образцы. Лучше всего для этих целей подходят образцы свежеподнятого керна. Материал отбирается из средней части керна без глинистой рубашки. Цементированная порода перед герметизацией дробится в фаянсовой или агатовой ступке до размеров частиц меньше 0,25 мм, что оказалось достаточным для получения воспроизводимых результатов. Дробить образцы в металлических ступках недопустимо из-за влияния мелких металлических стружек, попадающих в образец и занижающих величины E_h . По этой же причине нежелательно предварительное дробление образцов стальным молотком. Несцементированный рыхлый материал герметизируется без предварительной подготовки.

Образец помещается в толстостенный стеклянный стакан и насыщается дистиллированной водой до состояния густой суспензии. Для удаления пузырьков воздуха суспензия перемешивается стеклянной палочкой. Наполненный суспензией стакан закрывается резиновой пробкой с пропущенными сквозь нее тремя платиновыми электродами, стеклянным конусом электролитического ключа к электроду сравнения и резиновым амортизатором из каучуковой трубки, сквозь которую выдавливается избыток суспензии при вдавливании пробки в стакан с образцом при его герметизации. После вдавливания пробки конец резинового амортизатора пережимается и перевязывается прочной ниткой. Для лучшей герметизации образца все контакты стекла с резиной заливаются расплавленным церезином.

В упакованном таким способом образце (рис. 75) два раза в сутки с помощью pH -метра-милливольтметра типов У-102, pH -340,

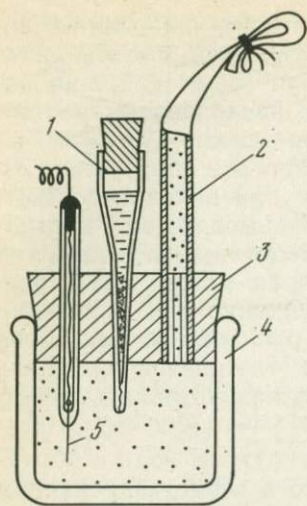


Рис. 75. Приспособление для измерения E_h химического равновесия пород с водным раствором.

1 — конус электролитического контакта с электродом сравнения; 2 — трубка каучукового амортизатора; 3 — резиновая пробка; 4 — стеклянный стакан; 5 — платиновый электрод

ЭВ-74 и т. п. измеряют разности потенциалов между платиновыми электродами и электродом сравнения до получения величин E_h , направленно не изменяющихся во времени. В качестве электрода сравнения, контактирующего с измеряемой суспензией через электролитический ключ с насыщенным раствором хлористого калия, используется каломельный, хлорсеребряный или иной электрод с постоянной величиной E_h относительно водородного электрода. Значение E_h представляет собой алгебраическую сумму потенциалов электрода сравнения относительно стандартного водородного электрода и платинового электрода относительно электрода сравнения.

За равновесный E_h образца принимается среднеарифметическое значение из показаний трех исправных платиновых электродов с указанием степени разброса величин. Исправность платиновых электродов проверяется по буферному раствору после вскрытия образца по окончании измерений. Для более строгого отбора исправных платиновых электродов их проверяют в буферном растворе, разбавленном в десять раз. Если при такой проверке обнаружится сильное

отклонение от E_h буферного раствора, результаты замера образца по данному электроду не учитываются. Для исправления платиновых электродов используют механическую очистку, выдержку в концентрированной соляной кислоте, а в случае «отравления» электрода или нарушения герметичности места сплавления платиновой проволоки в стеклянную трубку изготавливают новый электрод из той же платиновой проволоки в новой стеклянной трубке из лабораторного стекла, имеющего близкий к платине коэффициент теплового расширения.

Влияние конструкции платиновых электродов и размеров поверхности платины на точность замеров значений E_h незначительны. Различия в цифрах находятся в пределах обычных ошибок измерений E_h природных незабуференных сред. Предпочтительны электроды из толстой платиновой проволоки, а также платинированные электроды, на которые расходует минимум платины и которые характеризуются минимальной инерционностью. Длительность установления равновесного значения E_h в герметично упакованной суспензии позволяет пренебречь предварительной подготовкой электродов в щелочи, их искусственной поляризацией и т. п.

Кислотно-щелочная буферность суспензии на воздухе допускает измерение рН сразу после вскрытия образца со стабилизированными значениями E_h . Величина рН суспензий измеряется стеклянным

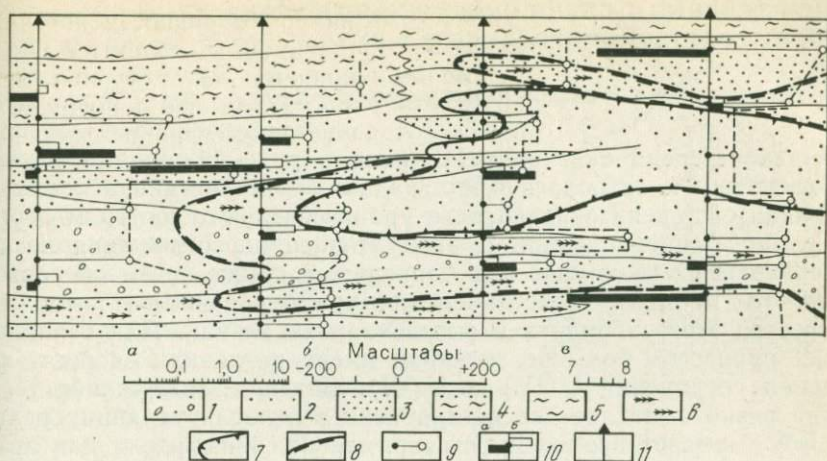


Рис. 76. Влияние восстановительной способности пород на морфологию рудных тел. Песок: 1 — разномерный, 2 — среднемерный, 3 — мелкозернистый, 4 — глинистый; 5 — глина; 6 — обугленный растительный детрит; контуры: 7 — зоны пластовой лимонитизации, 8 — рудного тела; 9 — значения окисляемости пород по разрезу опробованных скважин; 10 — значения Eh (а) и pH (б) химического равновесия раствора с породой; 11 — опробованные скважины. Масштабы численных значений: а — окисляемости (мг/г), б — значений Eh (мВ), в — pH

электродом на pH-метре, предварительно проэталонированном по соответствующему буферному раствору.

Длительность установления равновесных значений Eh — главный недостаток, ограничивающий производительность работ. Поэтому целесообразно работать с 20—30 стаканами, оборудованными для измерений.

Измерения, выполненные по описанной методике, показали, что низкие отрицательные величины Eh, достаточные для восстановления и осаждения урана из подземных вод, обеспечивают твердые битуминозные вещества, многие разновидности бурых углей, породы, содержащие их, а также отдельные типы сероцветных пород, обогащенные окклюдируемыми сероводородом, водородом или обоими этими газами [19].

Взаимодействие ураноносных кислородных вод с водовмещающими породами приводит к формированию урановой минерализации только в тех литологических разновидностях, которые содержат необходимые восстановители урана. На рис. 76 показана зависимость морфологии рудных тел от восстановительной способности пород. Оруденение с преобладанием U(IV) локализуется только в породах, обеспечивающих низкие отрицательные величины Eh; оно не образуется за выклиниванием зоны пластового окисления в породах, не способных понизить Eh до отрицательных значений. Измерение Eh — pH пород целесообразно при оценке перспектив ураноносности осадочных отложений на выклинивании зон пластового окисления на стадии поисков, а также для уточнения морфологии рудных тел при разведке месторождений и подготовке к подземному выщелачиванию урана.

13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ УРАНА И КИСЛОТОРАСТВОРИМОГО ЖЕЛЕЗА В РУДЕ

Определение степени окисленности урана в руде

Знание степени окисленности урана в руде важно для решения геологических и технологических задач. Геологические аспекты информации о степени окисленности урана связаны с составом первичной рудной минерализации и продуктов ее переотложения на восстановительных геохимических барьерах, а также с тем обстоятельством, что продукты восстановления урана содержат то или иное количество этого элемента в окисленном состоянии. Для технологических процессов большое значение имеет различная скорость растворения соединений $U(IV)$ и $U(VI)$. Большое содержание $U(IV)$ в руде резко замедляет ее растворение в выщелачивающих реагентах, что вызывает необходимость применения окислителя для интенсификации процесса растворения.

Принцип определения. Для всех химических способов анализа валентного состояния элементов в твердой фазе наиболее уязвимое место — возможность протекания окислительно-восстановительных реакций между элементами переменной валентности при растворении смеси минералов. Это вызывает необходимость стремиться к использованию минимально загрязненного материала или хотя бы навесок минимальной массы, уменьшающих концентрации «мешающих» элементов в растворе. По указанным причинам предпочтительнее химические способы, в которых используются высокочувствительные и достаточно специфические реагенты.

Таким реагентом на уран является арсеназо-III. С катионом U^{4+} арсеназо-III образует окрашенный комплекс в 2—10 N HCl; с $U(VI)$ в виде UO_2^{2+} максимальное развитие окраски наблюдается при $pH = 1,5-3$. Колориметрическое определение валового содержания урана, предварительно восстановленного до четырехвалентного состояния, предложено В. Ф. Лукьяновым и др. Колориметрирование рекомендуется проводить в растворе 4N HCl. Однако, разброс цифр, обнаруженный при построении калибровочного графика, не всегда воспроизводимые результаты анализов, а также учет того обстоятельства, что при восстановлении урана металлическим цинком концентрация соляной кислоты снижается практически вдвое, потребовали проверки влияния кислотности на устойчивость комплекса $U(IV)$ с арсеназо-III. Анализ полученной кривой зависимости оптической плотности раствора от исходной кислотности среды C_{HCl} показал, что плотность постоянна только при нормальности соляной кислоты от 5,5 до 9 (рис. 77). Поэтому колориметрическое определение U^{4+} с арсеназо-III следует проводить в шестинормальной соляной кислоте ($\sim 1:1$).

Арсеназо-III не является реагентом только на уран. Но в сильно кислой среде определению $U(IV)$ мешают только цирконий, торий и трехвалентный титан. Влияние мешающих элементов может быть уменьшено, если определение урана вести в присутствии щавелевой кислоты, которая нейтрализует влияние циркония. Мешающее влияние титана снимается окислением его солянокислым гидроксилами-

ном после обработки анализируемого раствора цинком. Трехвалентное железо, способное окислить уран при растворении образца в кислоте, восстанавливается до Fe(II) аскорбиновой кислотой. Наибольшие помехи оказывает торий. Чтобы исключить влияние тория и других неучтенных элементов, в качестве раствора сравнения при фотометрировании следует использовать аликвотную часть исследуемого раствора, окисленного перманганатом калия. При этом имеющийся в растворе U(IV) окисляется до U(VI) и не образует в данных условиях окрашенного комплекса с арсеназо-III. Окраска от избытка перманганата снимается аскорбиновой кислотой. Цветные комплексные соединения арсеназо-III с Th, TR, Ca и другими, присутствуя в равных концентрациях в обоих сравниваемых растворах (испытуемом и сравнения), компенсируют друг друга. Таким образом, на колориметре снимается разность оптических плотностей сравниваемых растворов, обуславливаемая лишь содержанием урана.

В рассматриваемом методе колориметрируется только U(IV). Это обстоятельство использовано для определения количеств U(IV) и U(VI) при растворении урановых минералов и руд. После разложения урансодержащего материала концентрированной соляной кислотой в отсутствие окислителя и восстановителя урана можно прямым колориметрированием установить содержание U(IV), а затем после восстановления всего урана до четырехвалентного состояния выяснить его суммарное содержание. Разность между последним и содержанием U(IV) будет соответствовать содержанию U(VI).

В тонкодисперсных минералах U(IV) легко окисляется на воздухе [19]. Поэтому для определения степени окисленности урана в рудных залежах образцы для анализа следует отбирать сразу после подъема керна и немедленно консервировать их в инертной атмосфере. Особенно важны быстрый отбор и консервация образцов при работе в жаркую погоду, когда взаимодействие влажного керна с кислородом воздуха происходит особенно быстро.

Из несцементированных пород образец удобно отбирать отрезком стеклянной трубки с выталкивателем, изготовленным из стеклянной палочки. Трубка ввинчивается в керн сквозь глинистую рубашку, и материал центральной части керна выталкивается стеклянной палочкой из трубки в небольшой флакон. Сразу же воздух из флакона удаляется продуванием аргона или углекислого газа; флакон закрывается резиновой пробкой, которая дополнительно заливается менделеевской замазкой. Образцы сцементированных руд также отбираются из средней части керна в виде небольших кусочков, проходящих через горло флакона.

В герметизированном таким образом образце исходное состояние окисленности сохраняется достаточно долго (месяцы и годы) только

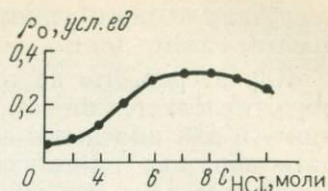


Рис. 77. Зависимость оптической плотности раствора (γ_p), содержащего комплекс U(IV) с арсеназо-III, от концентрации HCl (эксперимент проводился с раствором U 0,2 мкг/мл)

в случаях полного замещения кислорода воздуха аргоном или углекислым газом.

Характерно, что не только уран, но и часть железа сероцветных пород окисляется на воздухе, хотя и менее интенсивно, чем уран. Поэтому и для выяснения форм железа в породах целесообразно отбирать образцы, герметизированные подобно образцам, взятым для анализа степени окисленности урана.

В полевых условиях углекислый газ для консервации образцов можно получать с помощью устройства, представляющего собой две полиэтиленовые узкогорлые банки, соединенные резиновым шлангом с зажимом. Одну из банок заполняют мелкокусковым мрамором, а другую — соляной кислотой. Небольшое количество кислоты выжимают через шланг в банку с мрамором. Углекислый газ, выделяющийся при разложении мрамора, через второй отвод из тонкой полиэтиленовой трубки поступает в небольшой барботер с раствором медного купороса, а затем в пузырек с образцом.

При анализе урановых минералов и определении величин кислородных коэффициентов урановых окислов в концентратах руд с содержанием металла, измеряемым процентами и десятками процентов, ускорение разложения навески надежно достигалось кипячением в атмосфере CO_2 . Однако при анализе бедных руд, когда концентрации урана и железа соизмеримы, кипячение недопустимо. Значительные количества окисного железа, переходящие в солянокислый раствор при кипячении образца, окисляют соответствующие количества урана и сильно искажают исходную степень его окисленности.

В обычных случаях при часовом разложении навески в крепкой соляной кислоте уран полностью переходит в раствор. Однако встречаются руды и породы, когда уран не полностью разлагается в 6N HCl в течение 1 ч. В этих случаях продолжительность разложения увеличивается до суток. Результаты сопоставления разложения в течение 1 ч и суток параллельных навесок показывают несущественные изменения степени окисленности (табл. 6). Основные различия объясняются, очевидно, неравномерным распределением урана — в образцах 154 и 162 параллельные навески существенно различаются по свойствам.

Поэтому и для труднорастворяемых образцов разложение 6N HCl в атмосфере CO_2 в течение 1 ч без нагревания достаточно для достоверного суждения о степени окисленности урана. В полной мере это относится и к кислоторастворимому железу в породах (см. табл. 6).

Сравнение результатов определений степени окисленности минералов руд колориметрическим методом и методом объемного титрования показало удовлетворительную сходимость. Определение степени окисленности урана методом объемного титрования производилось по модификации Т. Л. Покровской путем разложения навески в HCl, осаждения урана в виде фосфата и т. д. Для титрования применялся $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Несколько пониженная окисленность урана, установленная колориметрическим методом, по сравнению с окисленностью урана, полученной методом объемного титрования, свидетельствует, по-видимому, о преимуществе колориметрического метода, поскольку при

Влияние времени разложения навески в 6 N HCl в атмосфере CO₂ без нагревания на изменение степени окисленности урана и железа

Порода	Номер образца	Содержание					
		урана кислоторастворимого U _p , %	U (VI), % от кислоторастворимого	U при разложении образца с H ₂ O ₂ (ΣU), %	нерастворимого остатка, % от ΣU	железа кислоторастворимого Σ Fe, %	железа трехвалентного, % от Σ Fe
Песок	101	0,015 *	53	0,024	37	0,035	15
		0,022	59	0,024	8	0,01	20
	109	0,012	67	0,015	21	0,003	33
		0,016	68	0,017	6	0,005	20
	151	0,010	70	0,013	21	0,004	25
		0,011	64	0,012	5	0,006	33
	152	0,0006	100	0,0008	25	0,004	85
		0,001	70	0,0012	16	0,006	67
	158	0,029	100	0,031	6	0,018	56
		0,045	100	0,046	2	0,029	72
	160	0,008	47	0,024	70	0,003	17
		0,040	45	0,043	8	0,014	15
	161	0,024	50	0,037	35	0,003	18
		0,035	57	0,036	3	0,010	4
	162	0,015	43	0,026	73	0,021	19
		0,023	0	0,026	10	0,007	0
Песок глинистый	153	0,0016	20	0,0044	64	0,038	34
		0,0017	18	0,0051	47	0,059	47
	154	0,013	30	0,072	82	0,026	50
		0,2	22	0,24	15	0,048	0
	159	0,065	74	0,112	42	0,047	33
		0,11	96	0,118	7	0,089	48
Уголь бурый	163	0,006	75	0,006	0	0,028	32
		0,007	63	0,007	0	0,036	25

* В числителе — разложение в течение 1 ч; в знаменателе — 1 сут.

подготовке образца и в процессе анализа больше возможностей окислить уран, чем его восстановить.

Дополнительное сопоставление колориметрического метода определения степени окисленности урана с методом рентгеноэлектронной спектроскопии, выполнявшейся в ИАЭ им. И. В. Курчатова, показало

хорошее совпадение результатов, что дополнительно подтвердило пригодность колориметрического определения степени окисленности урана в рудах и кислородных коэффициентов урановых окислов.

Последовательность выполнения анализа. Разложение образца проводят в конической колбе емкостью 100 мл, снабженной резиновой пробкой с пропущенными через нее двумя стеклянными трубочками для подвода углекислого газа от аппарата Киппа (или аргона от баллона) и вывода газа. В колбу наливают 30—50 мл концентрированной соляной кислоты, пробку закрывают, подключают ток CO_2 (или аргона). Через 3—5 мин быстро вносят в кислоту навеску нерастертой руды (0,001—1 г). Образец разлагается в токе газа в течение 1 ч при периодическом перемешивании содержимого колбы. Не прекращая тока газа, отфильтровывают раствор через фильтр «красная лента» в колбу, предварительно заполненную аргонным или углекислым газом. Пипеткой с грушей отбирают необходимый для колориметрирования объем полученного раствора (0,5—10 мл) в две мерные и в коническую колбы.

В первую мерную колбу добавляют на кончике шпателя аскорбиновую кислоту, 2 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты, 2 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо-III, доводят до метки 6N HCl и перемешивают. В этой колбе измеряют содержание в образце U(IV).

Во вторую колбу добавляют 2—3 капли 5 %-ного раствора KMnO_4 для окисления U(IV) до U(VI). Через 1—2 мин добавляют 2 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты и аскорбиновую кислоту до обесцвечивания раствора (до полного восстановления железа). После полного обесцвечивания раствора добавляют 2 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо-III, доводят до метки 6N HCl и перемешивают. Это раствор сравнения.

Аликвотную часть раствора, помещенную в коническую колбу, используют для определения общего содержания урана. Для этого в раствор добавляют 200—300 мг аскорбиновой кислоты, 4—5 гранул металлического цинка, закрывают колбу часовым стеклом и помещают в кристаллизатор с холодной водой.

Через 7—10 мин раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, промывают цинк несколькими порциями 6N HCl, присоединяя промывной раствор к основному (не переноса цинка). Добавляют 2 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты, 2 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо-III, доводят до метки 6N HCl и перемешивают.

Оптическую плотность раствора, содержащего U(IV) и суммарный уран, измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром (максимальная плотность при длине волны 662,5 нм) в кюветах с толщиной слоя 50 мм, используя в качестве раствора сравнения окисленную аликвотную часть. Концентрация U(VI) определяется по разности между суммарным содержанием урана и U(IV).

Окраска исследуемого раствора после добавления в него арсеназо-III должна быть красно-фиолетовой. Если раствор окрасился в фиолетовый, синий или зеленый цвет, что свидетельствует о высоком содержании урана, необходимо отобрать для колориметрирования меньший объем первоначального раствора. Можно также отобрать аликвотную часть раствора, содержащего окрашенный комплекс

U(IV) — арсеназо-III в колбу на 50 мл и, добавив в нее недостающее до 2 мл количество раствора щавелевой кислоты и арсеназо-III, довести до метки. При наличии в анализируемой пробе титана (исчезает окраска комплекса U(IV) — арсеназо-III) перед добавлением к пробе арсеназо-III необходимо добавить в колбу несколько кристалликов гидроксилamina.

Чувствительность метода определения валового содержания урана — 0,02 мкг/мл (в навеске массой 2 г можно определять содержание урана $\geq 1 \cdot 10^{-4} \%$). Надежные цифры отношения U(IV) к U(VI) в урановых минералах можно получать при содержании урана в пробе больше 0,001 % с аналитической точностью $\pm 5 \%$; из-за неоднородности анализируемого материала воспроизводимость результатов понижается до 20 %.

Для построения калибровочного графика необходимо проанализировать серию стандартных растворов. Для этого в конические колбы, содержащие от 0 до 25 мкг урана, приливают до 10 мл 6N HCl, вводят на кончике шпателя аскорбиновую кислоту и 4—5 гранул цинка. Закрывают колбы часовым стеклом и помещают в кристаллизатор с холодной водой для восстановления урана. Через 7—10 мин переносят растворы из конических колб в мерные на 50 или 25 мл, промывают цинк 6N HCl, сливают промывные растворы в соответствующие мерные колбы, не перенося цинка. Добавляют 2 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты и 2 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо-III, доводят до метки 6N HCl и перемешивают. Оптическую плотность растворов, содержащих уран, измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветах объемом 50 мл, для сравнения используют раствор, не содержащий урана.

Все измерения проводят в течение 0,5—3 ч после приготовления растворов. По результатам колориметрирования строится калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации урана.

Для проведения работ необходимо иметь следующие реактивы:

1) кислота соляная; ХЧ; ОЧ; конц.; 6N; 2) кислота аскорбиновая, кристаллическая; 3) кислота щавелевая (4 %-ный раствор); 4) гидроксилamin солянокислый, кристаллический; 5) перманганат калия (5 %-ный раствор); 6) арсеназо-III (0,05 %-ный раствор); 7) цинк гранулированный без мышьяка, обработанный HCl, ХЧ.; 8) стандартный раствор урана 1 мг/мл, для приготовления которого навеску 1,0546 г азотнокислого уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в небольшом объеме воды, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят до метки и перемешивают. Рабочие растворы с содержанием урана $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ мл/г готовят последовательным разбавлением.

Проведенные определения степени окисленности урана в рудах гидрогенных месторождений показали предельно широкие вариации U(IV) и U(VI) — до 100 %. Наиболее восстановлен уран на удалении от зон пластовой лимонитизации, а также представленный преимущественно коффинитом или нингиоитом. На рис. 78 показаны изменения степени окисленности урана в крыле и мешковой части рудного ролла. В крыле ролла степень окисленности урана с удалением

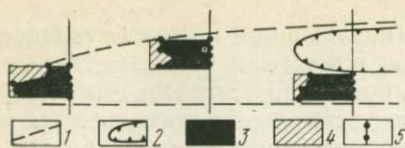


Рис. 78. Содержание и степень окисленности урана в рудном теле.

Контурсы: 1 — рудного тела, 2 — выклинивания зоны пластовой лимонитизации; содержания урана: 3 — U(IV), 4 — U(VI), 5 — опробованные скважины

от лимонитизированных пород уже на расстоянии 1 м снижается с 30—50 до 17—20 % U(VI) от ΣU .

В мешковой части ролла, в верхней и нижней частях рудной залежи степень окисленности урана составляет 19—27 %, т. е. приближен к составу окисла U_4O_9 . В средней части рудного ролла степень окисленности урана изменяется больше [U(VI) = 24—40 % от ΣU], т. е. заметны признаки окислительно-вос-

становительного перераспределения урана. В скважине, наиболее удаленной от зоны пластового окисления, и в средней части рудной залежи уран находится в восстановленном состоянии [U(VI) = 10—16 % от ΣU]. В обедненных ураном пробах вблизи кровли и подошвы рудной залежи доля U(VI) повышается до 68 %. Образцы из второй части залежи в этой скважине дольше других находились на воздухе. Не исключено, что доля U(VI) в них несколько завышена.

Как уже отмечалось, изучение степени окисленности урана в объеме рудных залежей важно для познания механизма их образования и технологических целей. При подземном выщелачивании урана поддержание необходимого окислительного состояния выщелачивающего реагента зависит от окислительно-восстановительных свойств руды и от валентного состояния металла в залежах. Предлагаемый метод дает прямую информацию о степени окисленности металла, переходящего в раствор в условиях заданных свойств исходной руды.

Определение степени окисленности кислоторастворимого железа в руде

Окислительно-восстановительную границу при геохимических исследованиях проводят по изменению валентного состояния железа. По признакам замещения закисных соединений железа его гидроксидами оконтуривается, в частности, распространение зон пластового окисления. Для определения степени окисленности железа, переходящего в раствор при кислотной обработке пород, пригоден колориметрический метод с применением $\alpha = \alpha'$ -дипиридила. Этот реактив образует с закисным железом прочное комплексное соединение, окрашенное в вишнево-красный цвет, с максимумом поглощения $\lambda_{\max} = 522$ нм.

Постоянство оптической плотности сохраняется при pH = 3,5—8. Для установления необходимой кислотности используются индикатор пентаметоксикрасный (pH_{перехода} = 1,2—3,4) и ацетатный буфер с pH = 4,7. Окраска развивается в течение 30 мин и устойчива не менее двух суток. При определении концентрации железа восстановление Fe(III) до Fe(II) проводится гидросиламином.

Кроме железа, окрашенные соединения с $\alpha = \alpha'$ -дипиридилom образуют медь, кобальт и никель. Однако присутствие в колориметри-

руемом объеме до 50 мкг Co и Ni, а также 600 мкг Cu не сказывается на результатах определения железа.

Для предотвращения гидролиза алюминия и титана, а также нейтрализации влияния фосфора применяется винная кислота, связывающая их в хорошо растворимые комплексные соединения. Остальные компоненты силикатов не влияют на результаты анализа железа.

Как и при определении степени окисленности урана, навеску (0,001—1 г) разлагают в 6N соляной кислоте в конической колбе, закрытой резиновой пробкой с пропущенными через нее двумя стеклянными трубками для подвода углекислого газа от аппарата Киппа (или аргона из баллона) и вывода газа. Образец разлагается в атмосфере CO_2 в течение часа без нагревания при периодическом перемешивании содержимого колбы. Не прекращая пропускания газа, отфильтровывают раствор через фильтр «красная лента» в колбу, предварительно заполненную углекислым газом. Пипеткой с грушей отбирают необходимый для колориметрирования объем полученного солянокислого раствора (0,5—5 мл), переносят в две мерные колбы объемом по 50 мл каждая, куда предварительно добавляют по 5 мл 3 %-ного раствора винной кислоты.

В колбу, где будет определяться количество суммарного железа, добавляют 3 мл 10 %-ного раствора гидросиламина. Затем в каждую колбу по отдельности вводят 1—2 капли индикатора пентаметоксикрасного, аммиак по каплям до исчезновения фиолетовой окраски и сразу же 3 мл буферного раствора с $\text{pH}=4,7$ и 4 мл 0,25 %-ного раствора $\alpha=\alpha'$ -дипиридила, доводят водой до метки и перемешивают. Одновременно готовят раствор сравнения, содержащий все реактивы для фотометрирования. Через 30 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кюветах на 10 или 50 мм. Содержание железа в колориметрируемом объеме находят по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика необходимо проанализировать серию стандартных образцов. Для этого в мерные колбы на 50 мл отмеривают объемы стандартного раствора (100 мкг/мл или 10 мкг/мл) так, чтобы в них находилось от 5 до 200 мкг железа, добавляют по 5 мл 3 %-ного раствора винной кислоты, по 3 мл 10 %-ного раствора гидросиламина. Затем в каждую колбу добавляют 1—2 капли индикатора пентаметоксикрасного, нейтрализуют аммиаком по каплям до исчезновения фиолетового окрашивания и сразу же вводят 3 мл буферного раствора с $\text{pH}=4,7$ и 4 мл 0,25 %-ного раствора $\alpha=\alpha'$ -дипиридила, доводят водой до метки и перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кюветах на 50 мм для содержаний железа в растворе от 2 до 50 мкг и в кюветах на 10 мм для содержаний от 10 до 200 мкг относительно раствора сравнения.

Исследование ураноносных роллов показывает, что в пластово-окисленных породах резко преобладает окисное железо, особенно в нижней части зоны пластового окисления (рис. 79). В верхней части зоны пластового окисления сохраняется часть закисного железа $\text{Fe(III)} = 60\text{—}80\%$ от ΣFe . Линия выклинивания желтоцветных ли-

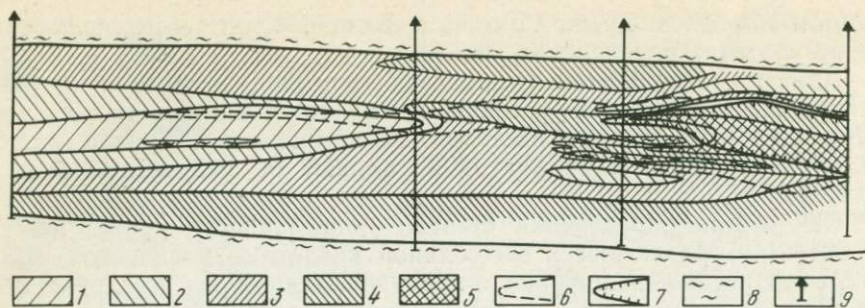


Рис. 79. Степень окисленности железа в песках рудоносного горизонта.

Содержание окисного железа Fe^{3+} (процент от ΣFe): 1 — менее 20, 2 — 20—40, 3 — 40—60, 4 — 60—80, 5 — >80; контуры: 6 — рудного тела, 7 — зоны пластовой лимонитизации; 8 — водоупорные породы; 9 — скважины

могитизированных пород проходит приблизительно по изолинии 70 % $Fe(III)$ от ΣFe . Преобладание окисного железа над закисным в 6N солянокислой вытяжке местами наблюдается и в сероцветных породах. Более 60 % $Fe(III)$ содержится в сероцветных породах на продолжении языков максимального развития лимонитизированных пород. Наиболее восстановленное железо наблюдается в средней части рудоносного горизонта, к которой приурочен рудный ролл.

Выявленная зональность степени окисленности железа, растворимого в 6N HCl, позволяет установить такие детали, которые не обнаруживают при визуальной документации. Полученные данные в общем согласуются с изменениями восстановительной способности пород и их окисляемостью. Зональные изменения степени окисленности железа и преобладание закисного железа в средней, хорошо проницаемой части разреза указывают как на наложенные только окислительные изменения пород, так и на проявление предшествующих им восстановительных изменений средней, наиболее проницаемой части разреза.

Для определения степени окисленности кислоторастворимого железа в руде необходимы: 1) винная кислота (3 %-ный раствор); 2) гидроксилламин солянокислый (10 %-ный раствор); 3) NH_4OH (20 %-ный раствор); 4) пентаметоксикрасный (0,1 г реактива растворяют в 100 мл этилового спирта); 5) буферный раствор $pH = 4,7$ (54 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в 500 мл воды и отфильтровывают, в колбу добавляют 200 мл уксусной кислоты (1:9) и доводят водой до 1 л); 6) $\alpha - \alpha'$ -дипиридил (0,25 %-ный раствор, 0,25 г $\alpha - \alpha'$ -дипиридила растворяют в 100 мл горячей воды, добавляя 1 мл 0,01 N HCl); 7) стандартный раствор железа (0,702 г $FeSO_4(NH_4)_2 \times SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 500 мл ацетатного буферного раствора, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, приливают воду до метки; стандартный раствор, содержащий 10 мг/л Fe^{2+} , готовится непосредственно перед употреблением разведением приготовленного раствора дистиллированной водой в 10 раз).

14. ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА (ЯГР) ДЛ Я РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

В основу ядерной гамма-резонансной спектроскопии положено открытие Р. Мёссбауэром в 1958 г. эффекта резонансного испускания и поглощения γ -квантов ядрами изотопов (эффект Мёссбауэра).

В настоящее время известно около 40 изотопов, на ядрах которых наблюдался резонанс. Наиболее широко в экспериментах по эффекту Мёссбауэра используется изотоп ^{57}Fe , широко распространенный и обладающий одной из самых узких резонансных линий [28].

Рассмотрим основные параметры γ -резонансных спектров.

1. Величина резонансного эффекта. Представляет собой нормированную интенсивность пиков поглощения и зависит от числа резонирующих ядер (плотность по изотопу), динамических характеристик кристалла и температуры измерения. Зависимость величины эффекта от плотности по изотопу позволяет использовать этот параметр для количественных определений резонансного элемента и его распределения по фазам при наличии смесей.

2. Химический изомерный сдвиг (δ). Возникает вследствие различного кулоновского взаимодействия заряда ядра с электронами у источника и поглотителя и является чувствительной характеристикой валентного состояния иона. Экспериментально изомерный сдвиг определяется по смещению центра тяжести резонансного спектра от нулевой скорости движения источника (рис. 80).

3. Квадрупольное расщепление (Δ). Образуется в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем. Этот параметр чувствителен как к валентности иона, так и к искажению координационного полиэдра. Экспериментально квадрупольное расщепление при отсутствии магнитных взаимодействий можно определить по расстоянию между центрами тяжести двух резонансных линий спектра (см. рис. 80).

4. Ядерное зеемановское расщепление. Возникает при взаимодействии дипольного магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре, создаваемым электронами собственного атома.

Мёссбауэровские, или гамма-резонансные, спектры снимаются на специальных установках, называемых гамма-резонансными спектрометрами. В СССР в настоящее время выпускается спектрометр ЯГРС-4М, позволяющий вести работы в режиме постоян-

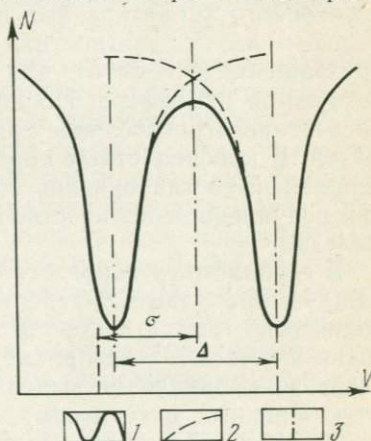


Рис. 80. Иллюстрация изомерного сдвига квадрупольного расщепления в спектре парамагнитного минерала.

N — число импульсов в каналах; δ — изомерный сдвиг (мм/с); Δ — квадрупольное расщепление (мм/с); V — скорость движения источника (мм/с); 1 — результирующая спектра; 2 — лоренцевский пик; 3 — оси симметрии пиков

ных скоростей и в более широко используемом режиме постоянных ускорений в диапазоне до 20 см/с.

Анализируются пробы массой 100—1000 мг в зависимости от содержания мёссбауэровского элемента. Пробы измельчаются (200—300 меш) и размещаются равномерно в кювете между двумя бериллиевыми пластинами, прозрачными для γ -квантов. В случае изотопа ^{57}Fe плотность по природному железу должна быть не более 15 мг/см². Ошибка определения железосодержащих компонент в рудах 0,5—1 абс. % при содержании фазы свыше 10 % и 1—2 абс. % при содержании фазы менее 10 % установлена при измерении контрольных смесей магнетита с ильменитом. Время измерения мёссбауэровских спектров зависит от содержания железа в образцах, активности источника и разрешающей способности аппаратуры. Как показывает практика, при активности источника в 10^9 Бк и содержании железа в образце более 10 % время измерения 1,5—2 ч. При концентрации железа менее 10 % время измерения увеличивается (3—4 ч).

Из широкого круга вопросов, на которые можно дать ответ с помощью этого метода, остановимся на возможности непосредственного определения валентного состояния железа в минералах, их диагностике и количественном распределении железа между минеральными формами в породах при формировании и разрушении урановых месторождений [28].

На рис. 81 приведены сложные мёссбауэровские спектры образцов из зон красноцветно-измененных пород, осветленных пород и сероцветных неизмененных пород двух месторождений. Спектры были разложены на составляющие, ответственные за отдельные минеральные формы железа, а затем диагностированы. Для выявления тонкодисперсного характера фаз проводились измерения при температуре жидкого азота; диагностика уточнялась по температурам фазовых превращений в гематит, для чего осуществлялась термообработка в воздушной атмосфере. По площадям составляющих спектров было рассчитано относительное содержание железа, связанного с каждой фазой. В красноцветных породах установлен многокомпонентный минеральный состав окислов железа; преобладает гематит (75—89 %) при подчиненном количестве гётита (10—12 %) и других гидроокислов железа.

В сероцветных породах главный компонент — пирит. Соотношение между минералами определяет оттенок породы. При максимальном количестве гематита порода имеет вишнево-красный цвет, более высокая примесь гётита придает породе кирпично-красный цвет. В пределах зоны окисления выделяются подзоны гематитовых красноцветно-измененных и гётитовых желтоцветно-измененных горных пород.

Осветленная порода характеризуется пониженным содержанием общего железа. Окислы железа практически отсутствуют. Отмечается железо, изоморфно связанное с глинистыми компонентами пород.

Результаты изучения минералов железа физическими методами позволили подойти к решению некоторых вопросов их образования. Известно, что в условиях кислой среды выделяются гидроокислы железа, относящиеся к определенному минеральному виду — ферри-

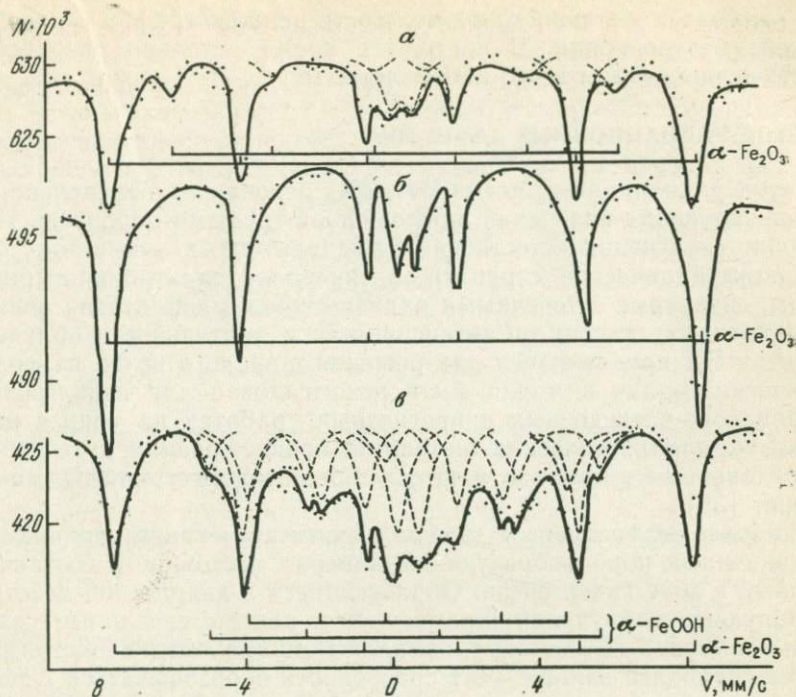


Рис. 81. ЯГР-спектры красноцветных пород.

а — гематит с гидрогётитом и тонкодисперсными гидроокислами; б — гематит с тонкодисперсными гидроокислами; в — гематит с гётитом и тонкодисперсными гидроокислами

гидриту. Последний относится к неустойчивому соединению и, теряя воду, переходит со временем в гематит. Согласно этой концепции, гематит можно рассматривать как показатель процесса переотложения железа. В то же время гётит в отличие от ферригидрита — устойчивый минерал и не обладает способностью при нормальных температурах самопроизвольно переходить в гематит. Можно полагать, что зоны с преобладанием гётита формировались за счет окисления первично сероцветных пород без существенной миграции железа. Смешанный многокомпонентный состав минералов железа в большинстве случаев отражает сложность процессов образования зоны окисления. Эти процессы были многостадийными и разнонаправленными; они включали окисление железистых минералов, вторичное восстановление, миграцию и переотложение железа.

ЯГР-спектроскопия в последнее время все шире используется для установления критериев присутствия радиоактивных элементов в изучаемых объектах, радиационного воздействия на окислительно-восстановительные процессы минералообразования и изучения зональности, на выяснение характера миграции радиоактивных элементов в горных породах, изучение процессов метамиктизации под воздействием природных радиационных полей. Дальнейшие перспективы использования эффекта Мёссбауэра связаны с развитием мёссбауэрогра-

фии — метода, сочетающего возможности рентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии. В настоящее время детально разработаны теоретические основы этого направления.

15. МЕТОД РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

Метод радиационных дефектов (РД) основан на определении дозы ионизирующих излучений, поглощенной горными породами. Ионизирующие излучения естественных радиоактивных элементов создают в кристаллической структуре минералов электронно-дырочные центры, связанные с точечными радиационными дефектами, концентрация которых зависит от интенсивности и длительности облучения.

Метод РД предназначен для решения широкого круга палеодозиметрических задач и может быть рекомендован для использования при поисково-разведочных и прогнозных работах на уран с целью оценки радиогеохимических аномалий, прослеживания путей миграции рудоносных растворов и выяснения возраста урановой минерализации [33].

Наиболее эффективный минерал-дозиметр — кварц, широко распространенный породообразующий минерал постоянного состава, устойчивый в зоне гипергенеза. Образующиеся в кварце под действием ионизирующего облучения парамагнитные центры, связанные с вакансиями кислорода (E_1 -центры), обладают уникальными свойствами, из которых наиболее важное — их способность образовываться и накапливаться в зависимости от поглощенной дозы радиации при среднем времени жизни, измеряемом сотнями миллионов лет. Концентрация E_1 -центров измеряется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), высокая разрешающая способность которого и возможность идентификации спектра E_1 -центров позволяют подойти к количественной оценке поглощенной кварцами дозы ионизирующего облучения и использовать эти данные при изучении уранового оруденения.

Для измерения концентрации E_1 -центров могут использоваться ЭПР-спектрометры с разрешением не ниже 0,2—0,5 Гс и чувствительностью не менее $n \cdot 10^{12}$ спин/Гс. Из отечественных спектрометров этим требованиям отвечают РЭ 1306 и «Минск».

Малогобаритный ЭПР-спектрометр «Минск» по своим параметрам (разрешение 0,15 Гс, чувствительность $2 \cdot 10^{12}$ спин/Гс, масса 30 кг) — наиболее подходящий тип прибора для измерения E_1 -центров в стационарных и полевых условиях.

Концентрация E_1 -центров измеряется в пробах кристаллического кварца, выделенных из раздробленной до 0,25 мм горной породы. Концентрации E_1 -центров в кварцах горных пород лежат в диапазоне $n \cdot 10^{14}$ — $n \cdot 10^{16}$ E_1 /г.

Перед измерением пробы кварца прогреваются при температуре 300 °С в течение 20 мин для перевода всех E_1 -центров в парамагнитное состояние. Оптимальная масса навески измеряемой пробы 60 мг. Концентрация E_1 -центров определяется по общепринятому принципу сравнения амплитуды сигналов стандартного образца и анализируемой пробы. Погрешность относительных измерений не более 10 %.

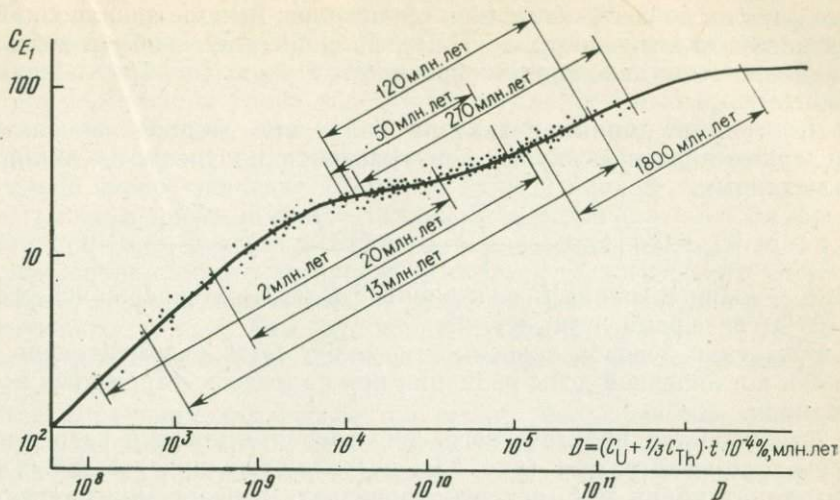


Рис. 82. Зависимость концентрации C_{E_1} -центров в кварцах от поглощенной дозы радиации D .

Точки соответствуют экспериментальным данным, линия — теоретической кривой

Подробно вопросы измерения концентрации E_1 -центров рассмотрены в методических указаниях Научного совета минералогических методов исследований при Мингео СССР.

Для выяснения закономерности накопления E_1 -центров от поглощенной палеодозы изучался каменный материал с разновозрастной урановой минерализацией, образцы кварцсодержащих терригенных пород неогенового, палеогенового, мелового, пермского и протерозойского возраста, характеризующиеся тонковкрапленной равномерно рассеянной урановой минерализацией; следы каких-либо пострудных термальных воздействий отсутствовали. На рис. 82 показана зависимость концентрации C_{E_1} -центров в кварце от поглощенной дозы излучения, выраженной произведением содержания радиоактивных элементов в пробе на возраст оруденения. Точки отражают экспериментальные аналитические данные, а линия представляет собой рассчитанную теоретическую кривую. Были сделаны некоторые выводы.

1. Среднее время жизни E_1 -центров существенно превышает 270 млн. лет и может быть оценено величиной 2000 млн. лет, так как в противном случае точки, полученные по образцам с урановой минерализацией среднепротерозойского возраста, не попали бы на единую кривую дозовой зависимости.

2. Дозовая зависимость однородна по отношению к длительности и интенсивности облучения, т. е. кварцы, облучившиеся в течение разного времени, но поглотившие одинаковую дозу, будут иметь равные концентрации E_1 -центров. В любом другом случае дозовая зависимость представляла бы собой семейство кривых.

3. Учитывая, что среднее время жизни E_1 -центров составляет около 2 млрд. лет, можно было бы ожидать линейный характер дозовой

зависимости во всем изученном диапазоне. Выполаживание кривой при дозах, превышающих 10^{-7} Дж/кг, скорее всего объясняется радиационно-стимулированным распадом E_1 -центров (радиационным отжигом).

Полученные данные позволили найти вид дозовой зависимости. Численные значения параметров уравнения получены по эмпирическим данным

$$C_{E_1} = 21 \left(1 - e^{-\frac{C_U t \cdot 10^3}{4}} \right) + 113 \left(1 - e^{-\frac{C_U t \cdot 10^5}{5}} \right),$$

где C_{E_1} — концентрация E_1 -центров, $10^{15} E_1/\text{г}$; C_U — содержание урана, $\mu\text{г}/10^4 \%$; t — время, млн. лет.

Уравнение дозовой зависимости может быть рекомендовано для оценки поглощенной дозы радиации при палеодозиметрических исследованиях.

Для удобства практического использования дозовой зависимости составлена номограмма (рис. 83), позволяющая при известных концентрациях урана и E_1 -центров оценивать возраст минерализации, а также производить обратное действие — при известном или условно принятом возрасте оруденения оценивать интенсивность перераспределения урана.

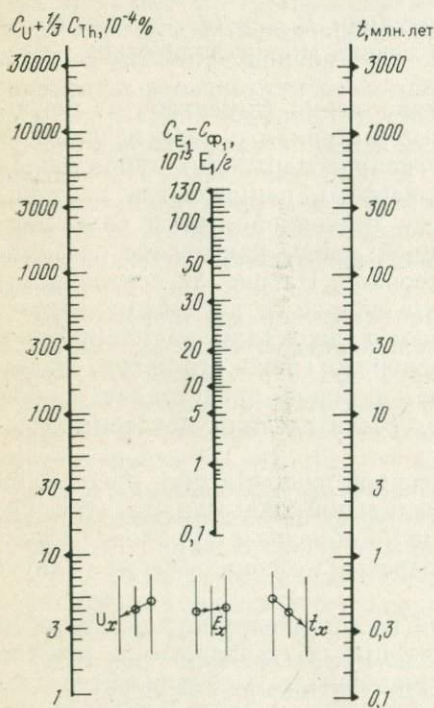


Рис. 83. Номограмма для палеодозиметрических расчетов.

На центральной шкале приведены значения концентрации E_1 -центров с учетом фона

В качестве примера можно привести данные по оценке возраста, полученные по нижнелегкому фосфатонесному кварцевому мелкозернистому песчанику. Концентрация E_1 -центров в терригенных кварцах из разновозрастных отложений этого района за пределами аномальных зон составляла $5 \cdot 10^{15} E_1/\text{г}$, что было принято за фоновое значение. В кварцах рудоносных песчаников концентрация E_1 -центров измерялась (в серии не менее десяти проб) и составляла $25 \cdot 10^{15} E_1/\text{г}$ при содержании урана 0,01 %. Соединяя прямой линией на соответствующих шкалах значения концентрации E_1 -центров (за вычетом фона) и урана, продлеваем прямую до пересечения со шкалой « t » и получаем значение возраста минерализации ~ 100 млн. лет.

Определение исходного содержания урана в горных породах, претерпевших процессы выщелачивания, предусматривает сходные с определением возраста дей-

ствия. В данном случае известны концентрация E_1 -центров в породообразующих кварцах из зоны предполагаемого выщелачивания и фоновые концентрации E_1 -центров для данного типа пород. Оценка исходного содержания урана ведется на предполагаемый возраст известного в этом районе оруденения. При отсутствии данных о возрасте оруденения возраст рудовмещающих отложений принимается как предельно низкое значение. Соединяя прямой линией на соответствующих шкалах значения концентрации E_1 -центров (за вычетом фона) и возраста (млн. лет), определяем исходное содержание урана, т. е. то содержание, которое за принятый отрезок геологического времени привело к возникновению данной концентрации E_1 -центров в породообразующих кварцах. Так, при концентрации E_1 -центров $35 \cdot 10^{15} E_1/\text{г}$ и возрасте минерализации 300 млн. лет исходная концентрация урана будет $\sim 0,02\%$.

Метод радиационных дефектов может быть рекомендован для решения широкого круга прикладных и научных задач в двух направлениях: 1) прогнозно-поисковом в связи с разбраковкой и оценкой радиометрических и радиогеохимических аномалий; 2) эволюционно-металлогеническом для изучения направленности и времени протекания рудоформирующих процессов.

Применение метода РД позволяет исследовать процессы миграции урана в пределах рудных полей и выделять структуры, характеризующиеся привнесом, выносом или перераспределением урана на основе закономерностей в распределении концентрации E_1 -центров в кварцах горных пород по отношению к современному распределению радиоактивных элементов.

К этому же кругу задач относится выявление выщелоченных в настоящее время зон аккумуляции урана, представленных пластовыми или штокверковыми телами, обычно приуроченными к зонам тектонических нарушений.

Данный метод позволяет также решать геохронологические задачи и, в частности, производить датировку урановой минерализации — выделять основные рудоформирующие этапы на основе сравнительного анализа геохронологических определений. Большая чувствительность метода определяет эффективность его использования для датировки урановой минерализации мезо- и кайнозойского возраста, т. е. именно того периода, для которого наименее надежны геохронологические данные изотопно-свинцового метода. К достоинству метода РД следует отнести также его экспрессность и возможность использования полевых радиоспектрометров, когда данные о концентрации E_1 -центров позволяют корректировать направление прогнозно-поисковых работ непосредственно при их проведении.

Важный фактор, определяющий круг решаемых методом РД задач, — качество исследуемого материала. Четко установлено, что геохронологические данные могут быть получены только при анализе мономинеральных фракций кварца. Полиминеральные пробы могут использоваться только после их химической обработки, отмагничивания и термоактивации с обязательным введением поправки на содержание кварца. При отсутствии сведений о содержании кварца в анализируемой пробе возможна только качественная оценка погло-

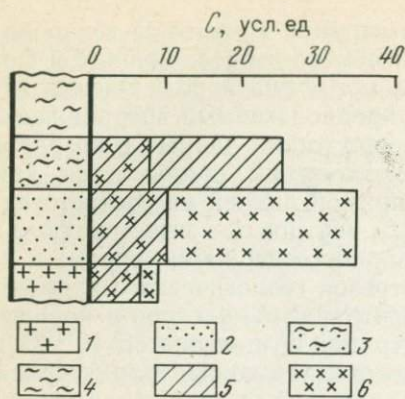


Рис. 84. Схематическая литологическая колонка продуктивных отложений.

1 — кристаллические породы фундамента (кора выветривания); 2 — базальный горизонт песчаников; 3 — переходный песчаноглинистый горизонт; 4 — экраняющий горизонт глин; 5 — среднее содержание урана C , усл. ед.; 6 — среднее содержание E_1 -центров в терригенных кварцах, усл. ед.

В качестве примера использования метода РД рассмотрим результаты погоризонтного палеодозиметрического картирования, проведенного для выяснения условий образования стратиформного уранового оруденения (рис. 84).

В разрезе продуктивного слоя выделяются два горизонта, нижний из которых, «проницаемый», сложен преимущественно кварцевыми крупно- и среднезернистыми песчаниками, слабо сцементированными глинисто-карбонатным цементом; мощность его 1,5—5 м. Верхний горизонт, так называемый «переходный» слой, представлен преимущественно мелко- и среднезернистыми песчаниками, отличающимися от подстилающих пород наличием глинистых прослоев и линз. Общая мощность «переходного» слоя не превышает 2 м. Заканчивается разрез выдержанной по площади толщей глин мощностью более 12 м. Урановая минерализация (урановые черни и настуран) локализуется в цементе песчаников и приурочена главным образом к «переходному» слою; только на отдельных участках отмечаются повышенные концентрации урана в цементе проницаемых базальных слоев.

Погоризонтные палеодозиметрические карты построены для трех уровней (горизонтов): образований коры выветривания фундамента, базального «проницаемого» горизонта и «переходного» песчано-глинистого горизонта (рис. 85).

Концентрация исходного урана определялась для условно принятого возраста, соответствующего возрасту вмещающей толщи.

Палеодозиметрическая карта коры выветривания фундамента, вскрытого на глубину от 0,5 до 8 м, составлена на основании изучения каолинизированных гранитов и кварц-биотитовых гнейсов. Рассчитанные по концентрации E_1 -центров в кварцах содержания урана

щенной данной породой дозы, основанная на сравнении заведомо безрудных участков с потенциально рудоносными зонами.

Обработка данных метода РД и определение возраста, точнее длительности контакта урановой минерализации с вмещающей породой, могут быть проведены с помощью изохрон или методом построения гистограмм. Возможно также использование прямых расчетов по формулам, выведенным из закономерности образования E_1 -центров в кварцах горных пород.

При построении изохрон на оси абсцисс откладываются значения содержаний радиоактивных элементов, а по оси ординат — значения концентрации E_1 -центров. Тангенс угла наклона прямой характеризует возраст оруденения.

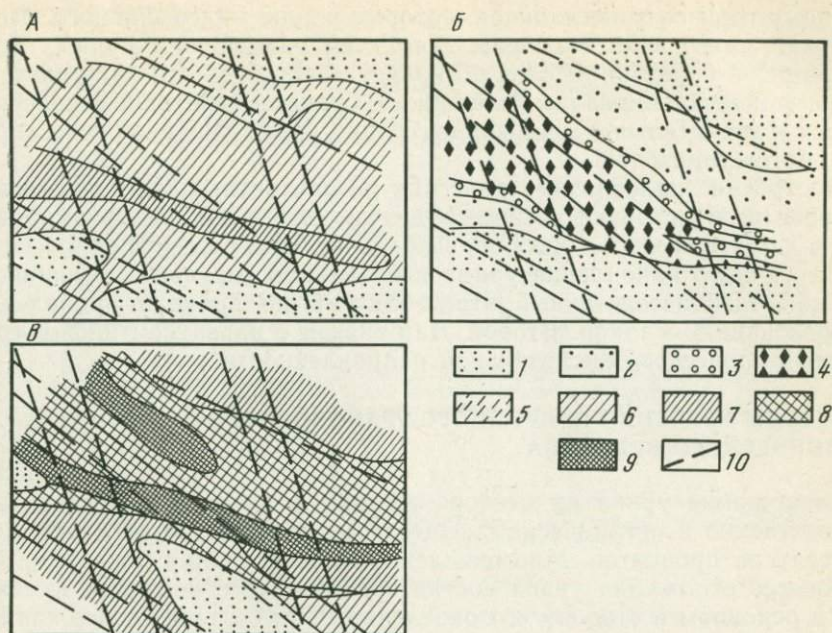


Рис. 85. Палеодозиметрические схемы.

А — фундамент; Б — базальный горизонт песчаников; Б' — переходный песчано-глинистый горизонт. Вынос урана, усл. ед.: 1 — до 10, 2 — от 10 до 40, 3 — от 40 до 100, 4 — >100; привнос урана, усл. ед.: 5 — до 10, 6 — от 10 до 20, 7 — от 20 до 40, 8 — от 40 до 100, 9 — >100; 10 — разломы в фундаменте

характеризуются близкими значениями, что позволяет сделать вывод об отсутствии перераспределения урана на фоне слабого привноса его по линейной зоне, вытянутой в северо-западном направлении.

Палеодозиметрическая карта по базальному горизонту позволяет сделать вывод об интенсивном выносе урана, так как рассчитанные по концентрации E_1 -центров содержания урана во много раз превышают измеренные. На фоне общего выноса урана из этого горизонта выделяется линейная зона максимальных концентраций исходного урана, которая протягивается с северо-запада на юго-восток.

Палеодозиметрическая карта «переходного» горизонта характеризует практически повсеместный привнос урана ввиду того, что концентрация E_1 -центров в терригенных кварцах очень низка и рассчитанные содержания урана во много раз ниже современных. На фоне общей тенденции привноса урана выделяются узкие локальные зоны наиболее интенсивного привноса, пространственно совпадающие с зонами максимального выноса в «проницаемом» горизонте. Судя по соотношению концентрации E_1 -центров и современному содержанию урана, рудоконцентрирующий процесс, приведший к аккумуляции урана в переходном слое, значительно оторван во времени от первого этапа рудогенеза.

Он может быть рассмотрен как эпигенетический процесс, связанный с развитием зоны пластового окисления по проницаемому ба-

зальному горизонту песчаников, которые в зоне максимального выноса урана интенсивно окислены. Характер размещения рудных концентраций в переходном слое позволяет трактовать эти аккумуляции урана как крылья ролла. Источником урана в переходном слое являются в значительной мере концентрации урана линейной зоны «про-ицаемого» горизонта.

Построение палеодозиметрических погоризонтных карт позволило установить, что стратиформное оруденение этого района сформировалось в два этапа, из которых первый может быть рассмотрен как этап сингенетичного накопления урана в базальном горизонте песчаников или как экзодиагенетичный этап, близкий по времени проявления к образованию осадков. Второй этап связан с развитием инфильтрационных процессов окислительной направленности.

16. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНОГО УРАНОНОСНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Содержания урана на месторождениях, в которых он связан непосредственно с органическим веществом, колеблются от кларковых до десятков процентов. Многочисленные исследования показали, что в процессе отложения урана состав органического вещества изменяется в основном в сторону его окисления. При больших содержаниях урана отмечается воздействие радиационных процессов. Совместно с ураном, как правило, присутствует и большое число других элементов, часто имеющих промышленное значение: Mo, V, Ge, P, Au, Hg, Se, Re, TR, Cu, Ni, Co, Ag.

Органическое вещество — весьма чувствительный индикатор обстановки осадконакопления и минералообразования, катагенетических и метаморфических преобразований, а также процессов рудообразования. Оно чутко реагирует на изменение температуры и давления, легко подвергается окислению, особенно при наличии свободного кислорода в любой его форме. Кроме того, из-за неоднородности компонентного состава органическое вещество в определенных условиях может легко мигрировать в газовой и водной средах. Газовая фаза возникает главным образом при росте температуры, водорастворимая появляется обычно при окислении, приводящем к образованию гуминовых кислот и фульвокислот, легко мигрирующих в щелочных, нейтральных и слабо кислых условиях.

Взаимодействие органического вещества с ураном и другими рудными элементами различно: оно может сорбировать элементы за счет свободной поверхности, и благодаря огромной восстановительной способности углерода восстанавливать элементы и переводить их в нерастворимое состояние и, наконец, образовывать с этими элементами прочные химические (в том числе и металлоорганические) соединения. Органическое вещество активно участвует в создании восстановительной среды, способствующей концентрации, а в некоторых случаях из-за комплексобразующей способности — переносу и рассеянию ряда элементов.

На рис. 86 приводится схема исследования пород, содержащих ураноносное органическое вещество. В основу положены классиче-

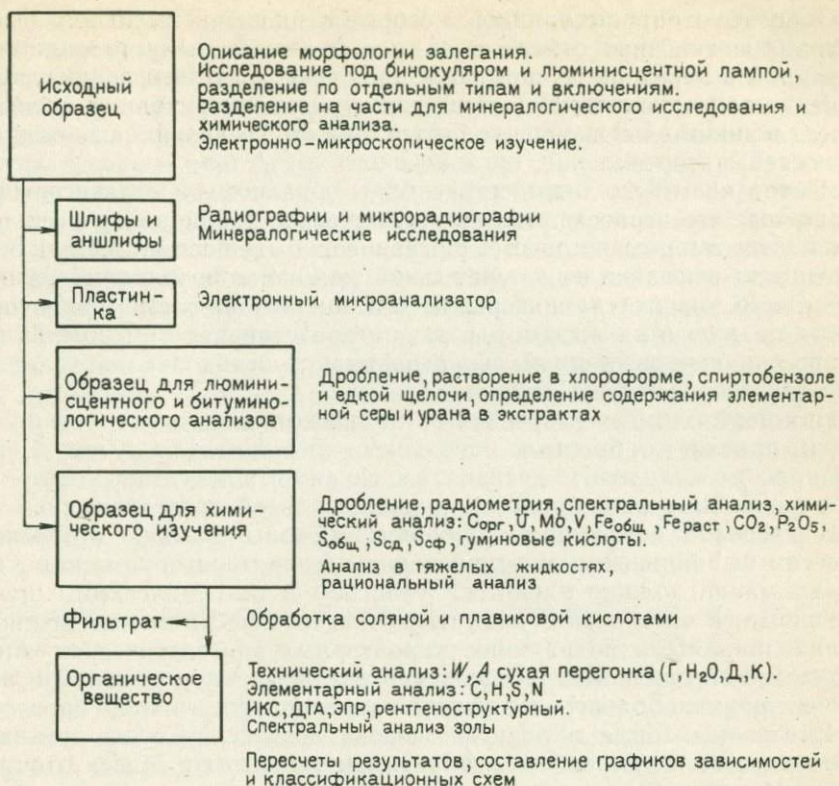


Рис. 86. Схема исследования ураноносного органического вещества

ские (в большинстве случаев стандартные) методы, применяющиеся при изучении горючих ископаемых. При исследовании конкретных объектов (например, если не нужно исследовать глинистые составляющие, при отсутствии растворимого в органических растворителях органического вещества, гуминовых соединений, присутствии сильно карбонизованного органического вещества) она значительно упрощается. В процессе выполнения операций по схеме необходимо следить за балансом органического вещества, урана и других элементов.

Отбор образцов

Несмотря на кажущуюся простоту отбора образцов эта операция имеет много специфических черт; именно на этой стадии допускаются ошибки, приводящие к искажению конечных результатов и ложным выводам. Необходимо принять все меры, чтобы анализировались представительные, не загрязненные никакими посторонними примесями пробы. Наиболее частыми загрязнителями являются шлам, масла, глинистый раствор, особенно с углещелочным реагентом, парафин. Для окисляющегося органического вещества или образцов с легколетучими компонентами необходим стерильный отбор в герметизированную посуду сразу же после поднятия керна на поверхность.

Образцы отбираются совместно геологами и минералогами; делаются зарисовки мест отбора в мелком масштабе, ведутся радиометрическое опробование и детальное описание всех макроскопических особенностей органического вещества, вмещающих пород и видимой минерализации. Установление объективных геохимических закономерностей распределения органического вещества, урана и других элементов возможно лишь при отборе образцов по стратиграфическим разрезам из всех литологических разностей пород и всех петрографических разновидностей органического вещества. В случае однородности вещества на значительной мощности необходимо расчленивать такие участки на интервалы мощностью 3—5 см. При отборе образцов из горных выработок это не представляет трудностей; при отборе же керновых проб обязательным и необходимым условием является непрерывность отбора.

При необходимости изучения органического вещества в технологических пробах, отобранных бороздовым методом или путем смешения проб по отдельным интервалам скважин, следует выделить все типы вещества уже в процессе предварительной подготовки.

В пределах исследуемой площади образцы должны отбираться с учетом фацialsных изменений пород и характера оруденения. Особое внимание должно уделяться участкам с геохимическими противоречиями, в частности с видимыми эпигенетическими изменениями, устанавливаемыми по наличию характерных эпигенетических минералов, что часто находит отражение в окраске пород. Особое внимание следует обращать на участки возможного влияния процессов гипергенеза, которые в первую очередь воздействуют на органическое вещество, вызывая его необратимые изменения. Масса отбираемой пробы зависит от содержания органического вещества в породе и от методов, которые будут применены для их исследования.

В случае рассеянных форм необходимо стремиться к тому, чтобы в отобранной пробе содержание органического вещества было не менее 1 г (например, если содержание органического вещества в пробе ожидается около 0,2 %, то масса пробы должна быть не менее 500 г). В ряде случаев получить пробы необходимой массы невозможно, и анализируются пробы меньшей массы. В полевых условиях производятся доступные простейшие предварительные качественные определения с использованием бинокулярной лупы, люминесцентной лампы, радиометра, полевого люминоскопа, простейших химических реактивов (хлороформ, спирто-бензол, растворы щелочи, соляной и азотной кислот, желтой кровяной соли, молибденово-кислого аммония и других реактивов). Такие испытания позволяют предварительно установить тип органического вещества, его взаимоотношение с вмещающими породами и минералами, получить общие сведения об его особенностях, степени и характере его преобразования и рудности, что дает возможность наметить необходимость применения тех или иных методов для дальнейшего изучения.

Одновременно с предварительным испытанием проводится разделение образца на части для различных видов анализа: минералогического — прозрачные, полированные и комбинированные шлифы, пластинки для электронного микроанализатора и электронного мик-

роскопа, изготовления радиографий и f -радиографий, кусков для изучения пористости и проницаемости, представительных образцов для фотографирования и дальнейшего хранения. Основная часть образца дробится до $-0,25$ мм и предназначается для химического и физико-химического изучения. При необходимости пробы сокращаются, а для специальных анализов дорабатываются до требуемого размера.

При изготовлении шлифов следует учитывать, что органическое вещество растворяется в некоторых реагентах (керосин, смолы) и поэтому надо применять защитные меры. Нельзя использовать люминесцирующие связующие, следует отдавать предпочтение силикатному стеклу, фотожелатине, полибутилметаакрилату и др. При исследовании пород с тяжелыми осмоленными нефтями и малтами должны быть приняты меры к освобождению нефти от воды и минеральных примесей; если не помогают простые методы отстаивания и фильтрования, можно разбавить нефть определенным объемом растворителя. При транспортировке особое внимание обращается на сохранность органического вещества, так как оно, благодаря своей чрезвычайной хрупкости, способно легко выкрашиваться из породы. Время между отбором образцов и началом их изучения в лабораторных условиях по возможности должно быть сокращено.

Выделение органического вещества и разделение его на составные части

На данном этапе выделяют различные типы органического вещества в чистом виде (так как большинство методов анализа требуют чистоты — при содержаниях золы в образцах более 30 % результаты становятся ненадежными) и выясняют тип связи органического вещества с ураном и другими элементами. Предпочтительнее всего — отбор наиболее чистых разностей органического вещества вручную под бинокулярной лупой из целых кусков и из отдельных фракций. Когда таким способом вещество выделить не удастся, применяют химические реактивы. При наличии растворимых в органических растворителях соединений проводится полное удаление их экстракцией в аппарате Сокслета (или любом другом экстракторе) хлороформом и спиртобензолом. Эта операция иногда занимает много времени. Окончание выделения контролируется по отсутствию люминесценции. Экстракт после удаления растворителя может исследоваться различными методами, вплоть до выделения индивидуальных соединений. При положительной реакции на присутствие гуминовых кислот (они могут находиться в первичном состоянии в углистых образованиях — бурых углях включительно или во вторичном, так называемые регенерированные гуминовые кислоты, во всех типах органических веществ, подвергшихся процессам окисления) проба многократно обрабатывается 2 %-ным раствором едкой щелочи с кипячением. Гуминовые растворы осаждаются соляной кислотой, отфильтровываются и выщелачиваются, в фильтрате остаются фульвокислоты (соединения, растворимые в нейтральной и слабокислой среде).

Из остатка после всех этих операций органическое вещество выделяется при помощи тяжелых жидкостей (плотность $2,4$ г/см³), но

предпочтительнее провести дробный анализ с помощью тяжелых жидкостей, позволяющий предварительно установить характер связи урана с органическим веществом. Целесообразно применять смесь бромформа с хлороформом. При выделении органического вещества из технологических проб можно прибегнуть к флотации, но необходимо учитывать возможность загрязнения образцов флотационными добавками. Флотационный концентрат следует отцентрифугировать в тяжелых жидкостях для разделения типов органического вещества и очистки.

Рассмотренные методы выделения органического вещества пригодны лишь для проб с довольно крупными его включениями, которые легко отделяются от вмещающей породы. В тех же случаях, когда органическое вещество находится в мелкодисперсионном состоянии, эти методы не дают положительных результатов и приходится прибегать к химическому выделению (характер связи органического вещества с ураном должен быть установлен предварительно). Последнее применяется и в том случае, когда необходимо оценить его количество и качество в исходной породе при малом содержании.

При химическом обогащении проводится обработка 10 %-ной соляной кислотой с кипячением для удаления карбонатов, сульфатов, фосфатов, гидроокислов и части сульфидов. Для удаления силикатных составляющих пробы попеременно обрабатывают плавиковой и соляной кислотами (HCl переводит в раствор осадок новообразованных фторидов, в том числе и урановых). В результате остается легкий хлопьевидный осадок органического вещества и пирит. Пирит удаляется в тяжелой жидкости. В случае больших количеств пирита, находящегося в мелкодисперсной форме и тесном срастании с органическим веществом, пробу обрабатывают раствором азотной кислоты (1 : 10). Подобная операция проводится крайне редко, так как приводит к окислению и нитрованию органического вещества.

При выделении органического вещества химическим способом полезно расширить круг химических реагентов и контролировать содержание урана и других элементов в фильтрах, т. е. провести рациональный анализ. В этом случае следует осуществить последовательное выщелачивание водой, 10 %-ным раствором соды и соляной кислоты на холоде и при кипячении, а уже далее плавиковой кислотой, как описано ранее. При составлении баланса можно косвенно предположить форму нахождения урана и других элементов. Химическое обогащение применимо к сильно карбонизованным веществам. При такой обработке «молодых», с точки зрения химического возраста образований, может возникнуть частичный гидролиз углеводородных частей, в этом случае следует отдельно изучать гидролизуемые вещества.

Минералого-петрографическое изучение

На данном этапе изучаются свойства всех типов органического вещества, устанавливаются их цвет, цвет черты, блеск, излом, запах, твердость и консистенция, хрупкость, характер отдельности,

отражательная способность (для витренизированных растительных остатков позволяет определить степень их метаморфизма), люминесценция, электропроводность, плотность. Общепринятыми методами оптической микроскопии прозрачных, полированных, комбинированных, набивных (приготовленных на наполнителе из мелких выделений органического вещества и его фракций) шлифов и мономинеральных фракций в проходящем и отраженном, обыкновенном и поляризованном свете диагностируются минералы вмещающих пород и органического вещества. При этом изучается основной состав вмещающих пород, характер цемента и взаимоотношение их с микроскопически разновидностями органического вещества, исследуются структурные и текстурные особенности. Подробно описываются физические и оптические свойства (цвет, анизотропия, коррозионные свойства) органического вещества, выявляются и диагностируются урановые и другие рудные и сопутствующие минералы и их парагенетические особенности. Минералогические наблюдения необходимо сочетать с фотографированием и зарисовкой участков. Для изучения люминесцирующих разновидностей органического вещества следует использовать люминесцентный микроскоп.

Исследование характера органического вещества

Основная цель этого вида работ — выяснение химических и физико-химических особенностей состава, структуры и других качеств органического вещества (тип, степень карбонизации, степень окисленности). Для этого используются стандартные методы, применяемые при изучении природы горючих ископаемых и чистых органических соединений. Работы ведутся в нескольких направлениях.

1. Технический анализ — получение необходимых параметров для пересчета результатов всех анализов на содержание органического вещества (так называемую «горючую массу») по известным формулам. Определяются гигроскопическая влага, количество минеральных примесей (зола), серы (общая, сульфидная, сульфатная, элементарная), гидратной воды, карбонатной углекислоты, устанавливается теплотворная способность. Некоторые из этих параметров (например, влага и зола) сами по себе служат важными показателями свойств вещества.

2. Сухая перегонка — простой метод установления типа органического вещества и характера его изменения. Наиболее удобен ускоренный метод с использованием стеклянной трубки; при его выполнении определяются выходы газа и воды (характеризуют степень окисленности вещества), выход дегтя (показывает степень восстановленности) и кокса (указывает на степень полимеризованности или карбонизации).

3. Элементарный анализ — определение количественных содержаний углерода, водорода, серы, азота, кислорода; выполняется стандартными методами. На установках определения углерода анализируется и так называемый «органический углерод» $S_{орг}$ из освоенной от карбонатов навески. Содержание $S_{орг}$ позволяет судить о наличии органического вещества в породах разного литологического состава при малых его концентрациях. При сжигании навес-

сок массой 3 г в больших печах элементарного анализа и поглощения углерода аппаратами полумикроанализа удается определить содержание углерода с точностью более 0,005 %.

4. Инфракрасная спектроскопия (ИКС) — один из основных методов изучения структуры органического вещества, позволяющий по различной интенсивности отдельных полос поглощения судить о характере функциональных групп (гидро-, мето-, карбоксильных и др.), входящих в молекулы вещества, и изучать изменение этих групп при различных процессах. Анализ проводится довольно быстро из навесок малой массы, но требует чистоты исследуемого материала (содержание золы должно быть менее 15 %).

5. Рентгеноструктурный анализ — незаменимый метод при изучении основного свойства органического вещества — его кристаллической структуры, а также минеральных форм нахождения урана и других элементов. Применение метода способствует выяснению характера вещества, диагностированию некоторых разновидностей и степени их карбонизации: парафин, озокерит, кериты, антраколиты, графиты. Для графитов можно установить разновидности по степени упорядоченности структуры. К недостаткам метода относятся малая чувствительность определения органического вещества и некоторых элементов (в связи с чем необходимо предварительное обогащение проб), а также невозможность исследования этим методом бесструктурных соединений, к каким относится большинство органических веществ.

6. Термический анализ (ДТА) — инструментальный метод, основанный на изучении важнейших свойств органического вещества, связанных с изменением его химического состава и структуры при нагревании или охлаждении образца по заданной программе. При интерпретации термических эффектов, сопровождающих изменение вещества, получают информацию о кинетике и механизме термической, термоокислительной и термодеструктивной деструкции органического вещества. При малых навесках, большой чувствительности, относительной быстроте выполнения, возможности исследования бесструктурных и рассеянных веществ этот метод имеет некоторые недостатки, в частности чрезвычайная зависимость показателей от условий выполнения опыта, влияющие на предварительную подготовку пробы; с помощью полученных кривых не всегда удается выяснить изменение вещества, что обусловлено наложением нескольких процессов в близких температурных интервалах, а также влиянием примесей других минералов, вызывающих термоэффекты.

Для исследования органического вещества наиболее эффективно сочетание термического анализа с хроматографией для изучения выделяющихся газообразных и жидких продуктов.

7. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) может быть применен для изучения структуры и свойств органического вещества на основании оценки интенсивности и ширины сигналов, возникающих за счет парамагнитных центров, присутствующих в исследуемых образцах свободных радикалов. Для анализа требуется небольшая навеска, он экспрессен, но, к сожалению, при интерпретации полученных сигналов для природных органических ве-

ществ трудно сделать определенные однозначные выводы. То же самое можно сказать и о ядерном магнитном резонансе (ЯМР), с помощью которого устанавливаются количество и состав ароматических и алифатических структур.

8. Изучение компонентов, растворимых в органических растворителях. Данный вид работ проводится в основном методами люминесцентного анализа с применением различных растворителей (хлороформ, бензол, спиртобензол, ацетон, петролейный эфир, высокомолекулярные растворители). Если в пробах присутствует достаточно растворимой углеводородной части, они разделяются по компонентному составу на группы: масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты (группа соединений кислого состава, с которой элементы находятся в химической связи). Эти вещества могут изучаться с помощью многих специальных методов, используемых в нефтехимии, позволяющих доводить идентификацию их до уровня индивидуальных соединений. Наиболее разработаны методы люминесцентной спектроскопии: ультрафиолетовая (УФС) и применение квазилинейчатых спектров люминесценции (эффект Шпольского). Возможно широкое использование многочисленных приемов хроматографического анализа.

9. Изучение гуминовых кислот. При наличии в пробе соединений, растворимых в щелочах, они должны быть выделены в чистом виде и разделены на группы по степени полимеризованности. Химический состав исследуется с помощью комплекса рассмотренных и специальных видов анализа. Эти соединения интересны своей связью с ураном и другими элементами (германий, кальций, железо и др.).

Химические, рентгеновские методы, методы ИКС, ДТА, ЭПР должны применяться в комплексе, так как они дополняют и взаимоконтролируют полученные сведения и дают возможность узнать истинные состав и структуру вещества. При этом необходимо, чтобы анализы проводили опытные исполнители, специализирующиеся в области изучения органического вещества именно данным методом.

К сожалению, большое число экспресс-анализов (например, спектральный, рентгеноспектральный, электронный микроанализ, ядерно-физический) не имеют модификации применительно к исследованию органического вещества. Желательно устранить это в ближайшем будущем.

Установление формы нахождения урана и других элементов

Данный комплекс исследований позволяет решить ряд задач: установить наличие уранового оруденения в органическом веществе; изучить распределение его в массе образца; выяснить формы связи урана с органическим веществом, а также осуществить идентификацию урановых минералов. В большинстве случаев с помощью одного метода нельзя однозначно сделать вывод о форме связи урана с органическим веществом. Достоверные выводы можно получить лишь на основании комплекса исследований.

Выяснение закономерностей распределения уранового оруденения и приуроченности его к определенному типу вещества решается с по-

мощью микро-, и f -радиографий, а также методом изготовления отпечатков.

Четкие картины распределения урана получаются при просмотре рентгеновских отпечатков с тонких срезов органического вещества. Предварительные данные о характере связи урана с органическим веществом можно получить с помощью разделения образца в тяжелых жидкостях. При наличии тесной связи между ураном и органическим веществом наблюдается прямая пропорциональная зависимость между ними, а также обогащение ураном легких фракций. В случае присутствия свободных урановых окислов зависимость будет обратной, а ураном обогатится тяжелая фракция. Урановые минералы диагностируются обычными методами минералогического анализа, а окончательная их идентификация осуществляется рентгеноструктурным анализом.

В тех случаях, когда минералогическую форму урана определить не удастся (обычно при малых содержаниях и рассеянной форме), используют косвенные методы, в частности метод электродиализа, который помогает устанавливать наличие урановых окислов, степень их окисленности, присутствие урана в сорбированном состоянии. Очень удобен и прост метод рационального анализа — выщелачивание урана и других элементов при помощи различных растворителей: органических (например, эфир для некоторых вторичных урановых минералов), соляной, серной, щавелевой, плавиковой кислот, углекислого натрия, едкого натра, квасцов. При его использовании следует применять образцы-стандарты, в которых известна форма нахождения урана. Во многих случаях рациональный анализ является единственным для предположения о форме нахождения элементов в органическом веществе.

В последнее время при установлении форм нахождения элементов в органическом веществе хорошие результаты получают с помощью электронного микроанализатора и микроскопа. Определить, в какой форме присутствует железо, можно при помощи мессбауэровского излучения (резонансное поглощение рентгеновских лучей).

Заключительным этапом исследования является обработка результатов. Полученные данные выносят на геологические колонки, разрезы и карты, составляют диаграммы и графики. Типы органического вещества устанавливаются на классификационных схемах и графиках с использованием различных параметров. Результаты элементарного анализа наиболее целесообразно выносить на графики в координатах: углерод (C^r) — водород (H^r); отношения $C/H-C/O+S+N$; углерод (C^r) — CO (величина степени окисленности вычисляется по результатам элементарного анализа). Результаты сухой перегонки наносятся на треугольную диаграмму в координатах: сумма выходов газа и воды — выход кокса — выход дегтя. По этим диаграммам можно определить тип вещества и степень его карбонизации и окисленности, а для серии проб намечать пути преобразования вещества в конкретных условиях.

Результаты разделения проб в тяжелых жидкостях и данные рационального анализа также оформляются в виде графиков.

По графикам устанавливаются взаимоотношения различных параметров органического вещества с ураном, причем графики для урана строятся в логарифмическом масштабе.

17. ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНОНОСНЫХ УГЛЕЙ В ПРОЗРАЧНО-ПОЛИРОВАННЫХ ШЛИФАХ И ВО ФРАКЦИЯХ

В ураноносных углях установлены три формы рудной минерализации: собственные минералы урана (настуран, урановая чернь, коф-финит), комплексные уранорганические соединения и сорбционные формы концентрации урана [5, 9].

Изучение прозрачно-полированных шлифов

Урановые минералы, содержащиеся в углях, доступны изучению обычными микроскопическими методами в прозрачно-полированных шлифах, которые широко применяются в угольной петрографии для детального изучения углей. Прозрачно-полированные шлифы дают возможность изучать одну и ту же пластинку породы одновременно в проходящем и отраженном свете. Они удобны для исследований непрозрачных урановых минералов и сопутствующих рудных минералов в отраженном свете, а структуры и состава вмещающих углей — в проходящем; целесообразно также их использование для микро-радиографии.

Изготовление шлифов имеет свою специфику ввиду хрупкости углей и легкой выкрашиваемости урановых минералов при полировке. Необходимы длительная проварка породы, осторожная наклейка тонких пластинок на предметное стекло, двусторонняя равномерная доводка (до 0,02 мм) и тщательная полировка с каучуком. Поверхность угля полируется после соответствующей обработки до наклейки на предметное стекло и после доводки до тонкости на ретушерном столике.

Для изготовления микро-радиографий используются фотопластинки для ядерных исследований с толщиной эмульсионного слоя 10 мкм. Применяется также покрытие прозрачно-полированных шлифов фоточувствительной эмульсией. Экспозиция в зависимости от обогащенности углей радиоактивными элементами изменяется от 5 до 12 сут. При наличии радийсодержащих минералов экспозиция может быть уменьшена до суток или нескольких часов (подбирается экспериментально).

Шлифы изучают с помощью обычных поляризационных микроскопов. Исследования начинают в проходящем свете при небольших и средних увеличениях, совмещая шлифы с микро-радиографиями. В проходящем свете в урансодержащих углях фиксируются темные сферические ореолы, четко выделяющиеся на фоне красного прозрачного гелифицированного вещества. В скрещенных николях наблюдается специфическое крестообразное угасание гелифицированного вещества вокруг ореолов, не прозрачных в проходящем свете и не имеющих интерференции при скрещенных николях. Совмещение шлифов с микро-радиографиями позволило сделать вывод, что ореолы образуются вокруг точечных включений высокорadioактивного минера-

ла и представляют собой результат изменения гелифицированного вещества под воздействием радиации. Ореолы во много раз превышают размеры урановых минералов и хорошо видны при малых и средних увеличениях.

Обычно они располагаются в микротрещинках, внутри стеблевых фрагментов между волокнами ткани, стеблевыми фрагментами или на контакте стеблевых гелифицированных фрагментов с линзами фюзенизированных компонентов. Трещинки имеют различные размеры, бывают закрытые и открытые. В них обычно наблюдаются пирит, реже галенит и сфалерит. Урановые минералы, фиксируемые по ореолам изменений гелифицированного вещества, как правило, локализируются в закрытых трещинках или в непосредственной близости от мелких открытых трещин. Скопления ореолов вытягиваются вдоль стенок микротрещин параллельно структурным компонентам углей. На микрорадиографии этих углей (экспозиция не менее 5 сут) концентрации треков образуют послойно вытянутые узкие скопления различно ориентированных следов α -частиц с отдельными сгустками или точечные звездообразные скопления с радиальным расположением треков из одной точки. Такие звездообразные концентрации треков отвечают одиночным ореолам.

В отраженном свете при увеличениях порядка $\times 500 \div 1000$ (с масляной иммерсией) в центре одиночных ореолов наблюдаются мельчайшие выделения минерала с более высокой отражательной способностью, чем окружающее гелифицированное вещество. В более крупных трещинках длиной до 1 см и шириной 0,09—0,14 мм, обычно заполненных микринитом и черными минеральными включениями с многочисленными ореолами, недиагностируемыми в проходящем свете, в отраженном свете при указанных выше увеличениях можно обнаружить урановые окислы, чаще всего типа настурана. Настуран характеризуется более низким рельефом, чем обломки фюзенизированных тканей, заполняющих трещинки (твердость фюзена — 5, настурана 3,5—4), и более высокой отражательной способностью (порядка $\leq 11\%$) по сравнению с фюзеном (7—7,5%). В отраженном свете настуран серый, грязно-серый с буроватым оттенком. Образует корочки, натечные колломорфные образования на стенках пор и микротрещин (рис. 87). Выделения настурана редко достигают 0,003 мм, чаще составляют 0,001 мм и менее. В трещинках наблюдается также эпигенетический пирит, представленный хорошо ограниченными кристалликами октаэдрической формы размером 0,001—0,003 мм, иногда образующими округлые скопления (рис. 87, 2). Рентгеноструктурный анализ подтверждает наличие в углях окислов урана ($a_0 = 5,31$).

В некоторых шлифах настуран установлен внутри ячеек фюзенизированных тканей. В этом случае ореолов воздействия радиации на инертное фюзенизированное вещество углей не наблюдается. Нередко настуран развивается в ячейках фюзенизированных тканей в тесной ассоциации с глинистыми минералами или алюмокремневым гелем (рис. 88), образуя в последнем эмульсионную вкрапленность.

В высокорadioактивных углях можно встретить прожилки настурана мощностью до 0,016 мм, развитые по трещинкам (рис. 89). Такие выделения урановых минералов хорошо диагностируются в ан-

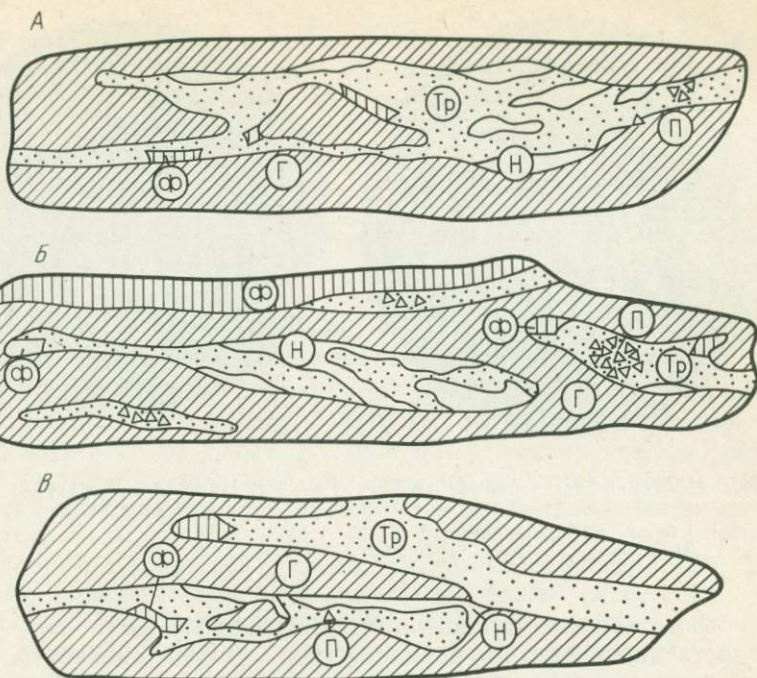


Рис. 87. Формы выделения настурана в углях, $\times 1000-1500$.

А — настуран (Н) в открытой микротрещинке (Тр) длиной 9,5 мм и шириной 0,09—0,14 мм на контакте двух стеблевых гелифицированных фрагментов (Г), в трещинке наблюдаются также выделения пирита (П) и обломки ксиловитренфюзена (Ф); Б — настуран в трещиноватом участке на контакте стеблевого гелифицированного фрагмента с линзой ксиловитренфюзена; В — корочки настурана в трещинках длиной 4—6,4 мм и шириной 0,08 мм между гелифицированными микрокомпонентами

шлифах и прозрачно-полированных шлифах при увеличениях от 270 до 380.

При рассеянной (сорбированной) форме нахождения урана в углях на микрорадиографиях фиксируется относительно равномерная сеть единичных α -треков. Вместе с тем следует отметить, что сорбционная форма концентрации, как правило, сопровождается и выделениями свободных минералов урана. Наиболее высокими сорбционными свойствами в отношении урана обладают гелифицированные микрокомпоненты углей типа витрена.

Ураноносными могут быть угли различного происхождения и возраста, образовавшиеся как в озерно-болотных условиях, так и в условиях пологой приморской равнины, нередко погружающейся под уровень мелкого моря. Обычно это бурые угли либо каменные самых низких стадий метаморфизма, марок ДБ и Д (длиннопламенные и переходные к бурым). Угли в основном гумусовые, состоящие из остатков высших споровых растений. Среди каменных углей наиболее благоприятны для концентрации урана стеблевые крупноатритовые угли с максимальным содержанием гелифицированного вещества, обедненные форменными элементами — клареновые и дюрено-

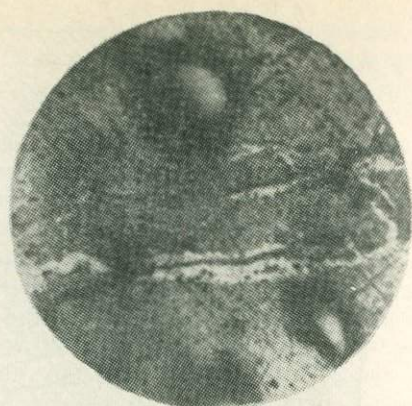
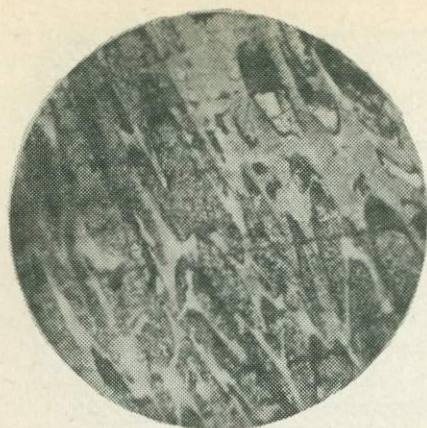


Рис. 88. Настуран (Н — белый) и алюмо-кремневый гель (темно-серый) заполняют ячейки в фюзенизированном угле (У — светло-серый), $\times 270$

Рис. 89. Прожилки настурана Н (светло-серый) в угле, $\times 380$

клареновые, маловосстановленные. Петрографический тип углей — не единственный фактор, определяющий их ураноносность. Важны также микроструктурные особенности углей, в частности наличие микротрещин, обеспечивающих их проницаемость. В большинстве случаев ураном обогащается верхняя часть угольных пластов, как правило, нерабочей мощности.

Изучение фракций

Метод дробного фракционирования по плотности углистой массы ураноносных углей и пород с углефицированным растительным детритом позволяет определять формы связи урана с органическим веществом рудовмещающих пород и получать информацию о генезисе урановых руд.

Материал для фракционирования готовят следующим образом. Проба угля массой 0,5—1 кг измельчается до 1 мм. Для уменьшения выхода материала мелкого класса проба при дроблении неоднократно просеивается через сито 1 мм. После отсеивания тонкого материала (—150 меш) крупный материал (+150 меш) делится в тяжелых жидкостях в стеклянных стаканах или делительных воронках. При необходимости тонкий класс может быть разделен центрифугированием.

Тип тяжелых жидкостей определяется экспериментально в зависимости от характеристики углей. Основное условие при подборе жидкостей — достаточный выход каждой фракции для дальнейших исследований. Ориентировочно можно предложить набор жидкостей с плотностями 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,9 г/см³. При большом выходе фракции легче жидкости с плотностью 1,4 г/см³ можно провести дополнительное ее деление в жидкостях с меньшей плотностью.

В качестве тяжелых жидкостей применяются четыреххлористый углерод ($\rho = 1,7$) и его смеси с водой, бромформ ($\rho = 2,9$) и его смеси со спиртом и в случае необходимости — жидкость Туле ($\rho = 3,19$), которая разводится водой. Для получения жидкости требуемой плотности необходимо рассчитать количество смешиваемых жидкостей по формуле $V_1 = V - V_2$, причем $V_2 = V(\rho - \rho_1) / (\rho_2 - \rho_1)$, где V_1 — искомый объем тяжелой жидкости; V — заданный объем смеси; V_2 — объемная масса жидкости-разбавителя; ρ, ρ_1, ρ_2 — соответственно плотность заданная, исходной тяжелой жидкости, жидкости-разбавителя.

Выделенные фракции промываются водой (после CCl_4) или спиртом (после бромформа), высушиваются и взвешиваются.

Дальнейшая работа с фракциями определяется теми задачами, которые ставятся перед исследователем. Прежде всего в них определяется содержание урана, которое наносится на график, показывающий распределение урана во фракциях различной плотности (по зольности). Интересные соотношения между содержанием урана и зольностью были получены М. В. Неймышевым [9] для значительного числа исследованных им проб ураноносных торфяников. С возрастанием зольности (и одновременно плотности) содержание урана в пробах постоянно снижается (рис. 90). Аналогичные нисходящие кривые, характеризующие соотношение урана во фракциях углистой массы, были получены для углей (лигнитов) неогенового возраста, отличающихся низкой степенью углефикации. З. А. Некрасовой для углей юрского возраста была выявлена иная зависимость увеличения содержания урана во фракциях с повышением их плотности (восходящие кривые).

Преимущественная ассоциация урана с легкими фракциями торфяной и углистой массы (нисходящие ветви кривых) отражает тесную связь урана с легкими органическими компонентами. Данные электронного микронзондирования углей этих фракций и микрорадиографин свидетельствуют о рассеянном состоянии урана в веществе и позволяют сделать вывод о том, что повышенные концентрации урана образовались за счет ураноорганических комплексов, сосредоточенных в наиболее легких фракциях органической массы.

Концентрации урана в наиболее тяжелых фракциях (восходящие ветви кривых) обусловлены наличием в них собственных минералов урана (урановая смолка, коффинит) в сростках с сульфидами железа и углистым веществом. Урановые минералы в этих фракциях легко устанавливаются обычными минералогическими методами с использованием микрохимических реакций (метод отпечатков), рентгено-спектрального и рентгеноструктурного анализов и др.

Для месторождений третичного возраста [5, 9] были получены кривые полного профиля (рис. 91), что, вероятно, указывает на различные формы связи урана с органическим веществом углистой массы.

Анализ диаграмм, иллюстрирующих соотношения различных форм нахождения урана в углях, и изучение выделенных фракций разной плотности позволили выявить ряд закономерностей.

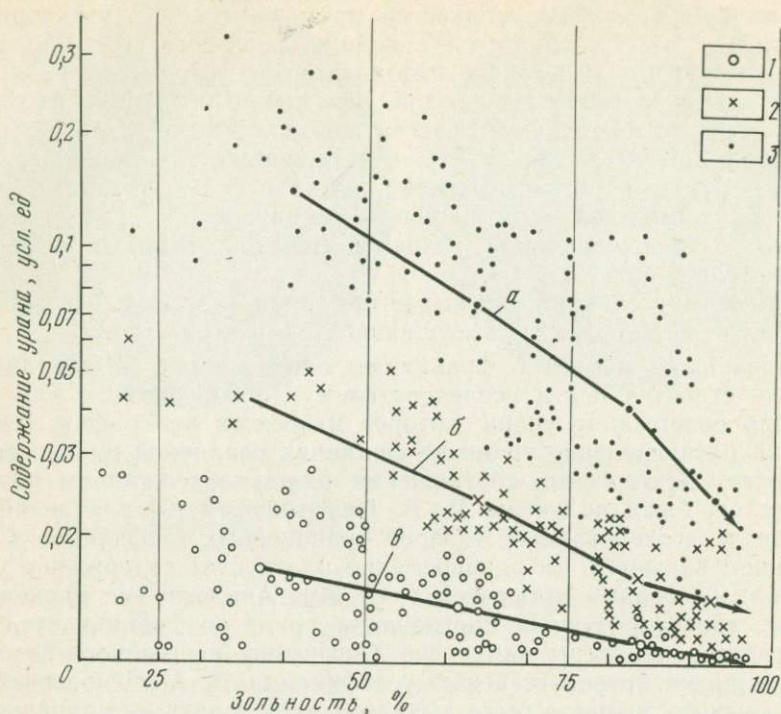


Рис. 90. Графики изменения содержания урана в торфах в зависимости от степени разложения органического вещества. Показаны единичные анализы и усредненные кривые (а—в) для каждого типа торфа (по М. В. Неймышеву).

1 — илово-торфяное вещество с неразложившимися остатками (103 пробы); 2 — то же, с полуразложившимися остатками (94 пробы); 3 — то же, с высокой степенью разложения растительных остатков (151 проба)

1. В торфяниках, лигнитах и некоторых углях, характеризующихся низкой степенью углефикации, с увеличением плотности содержание урана снижается.

2. В углях с более высокой степенью углефикации с ростом плотности выделенных фракций увеличивается содержание урана. Концентрация урана возрастает по мере увеличения «внутренней» зольности углей, т. е. той минеральной части, которая находится в тесном контакте с органическим веществом угля и не отделяется от него при измельчении до 1 мм.

3. С повышением плотности (и зольности) углей резко варьирует коэффициент радиоактивного равновесия от 40 до 1000 % и более.

4. Увеличение содержания урана сопровождается изменением элементарного состава органической части углей (уменьшением содержания C_г, ростом степени окисленности и др.).

5. Формы кривых, полученные при построении диаграмм, отражающих содержание урана во фракциях углистой массы, имеют определенный генетический смысл. Так, нисходящие ветви кривых характерны для месторождений, отличающихся низкой степенью угле-

фикации органического вещества (лигниты и бурые угли) и образованных на стадии диагенеза. Восходящие ветви кривых отражают существенное перераспределение диагенетических концентраций урана, дополнительный привнос его в уже сформированные породы с образованием собственных минеральных форм и характерны для руд месторождений с более высокой степенью углефикации ураносодержащих углей. Параболическая форма кривых (полного профиля) отвечает рудам полистадийных месторождений, в которых сохранились и ранние, и наиболее поздние формы концентраций урана.

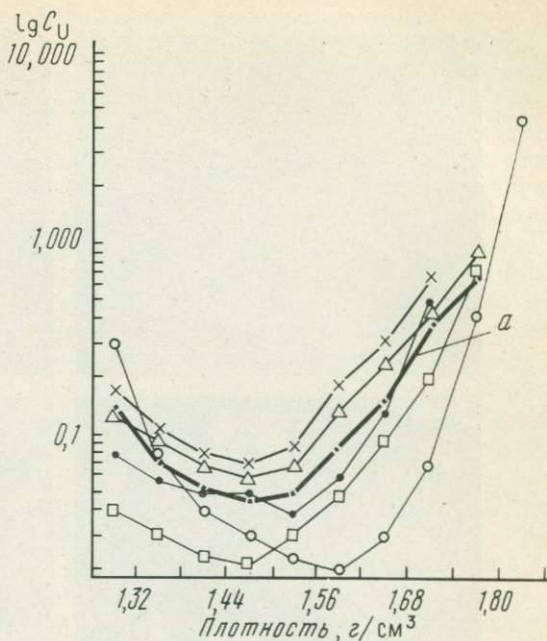


Рис. 91. Содержания урана в различных по плотности фракциях углистой массы пяти проб (а — средние значения) [9]

18. МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УРАНОНОСНЫХ БИТУМОВ

Ураноносные битумы представляют собой эпигенетические твердые углеподобные вещества с рассеянными микровключениями настурана, реже коффинита. Выяснение их генезиса заключается прежде всего в выявлении признаков процесса образования твердого битумного вещества и накопления в его массе включений минералов урана. Признаки этого процесса проявляются в морфологии макровыделений твердого битума, в их внутреннем строении, а также в морфологии частичек настурана, коффинита и в характере их распределения.

При отборе образцов необходимо учитывать, что они должны характеризовать уранбитумные скопления в пределах каждой из зон эпигенетических изменений вмещающих пород. Образцы должны отбираться по направлению наибольшей изменчивости макровыделений ураноносного битума, которая устанавливается по изменению его количества и соотношений с эпигенетическими и породообразующими минералами. Это нужно для того, чтобы выявить микрозональность в макровыделениях ураноносного битума и ее взаимосвязь с зональностью и стадийностью эпигенетического минералообразования во вмещающих породах. Комбинированные (прозрачно-полированные) шлифы должны полностью характеризовать отобранный образец в том же направлении. Такие шлифы — основной препарат при микроскопических исследованиях (аншлифы и прозрачные шлифы обычно не изучаются).

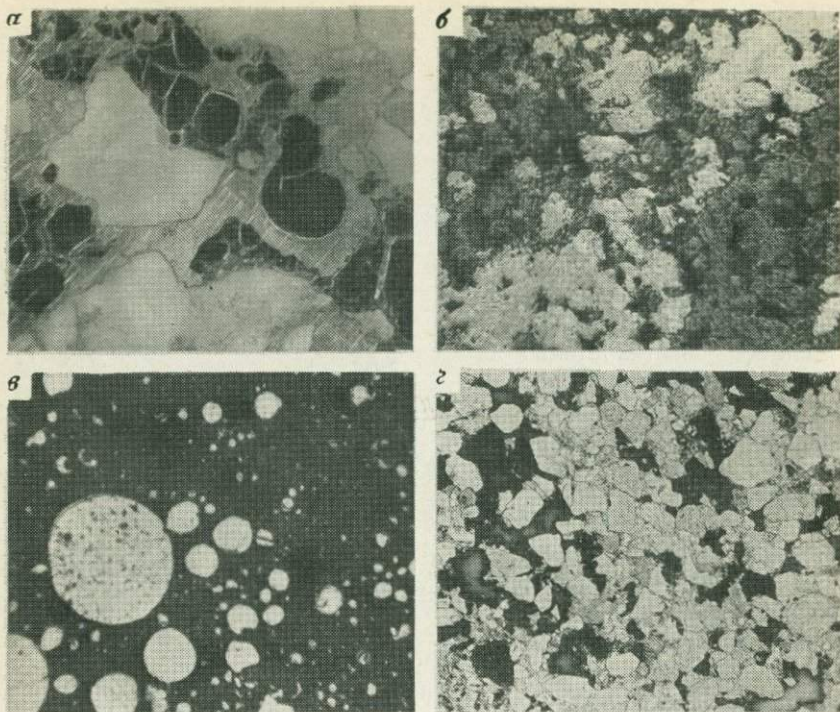


Рис. 92. Ураноносные битумы в различных вмещающих породах.

a — битумно-карбонатный прожилок в известняке, прох. свет, $\times 5$; *b* — метасоматические выделения ураноносного битума (светло-серое) в измененной магматической породе, отраж. свет ($\times 40$); *v* — шарики кальцита в твердом битуме, прох. свет, ($\times 50$); *z* — черный ураноносный битум по периферии вкрапленников цветного битума в песчанике, прох. свет ($\times 37$)

Прежде всего необходимо установить, с каким процессом связано образование макровыделений ураноносного битума: с выполнением трещин и других полостей (рис. 92, *a*) или с замещением породы (см. рис. 92, *b*). Иногда довольно трудно отличить макровыделения твердого битума, возникшие при выполнении полостей выщелачивания, от его метасоматических макровыделений. В последних обычно присутствуют диспергированные и корродированные частицы породы, в то время как за пределами макровыделений они не встречаются. Если в породе отсутствуют пустоты, соразмерные с макровыделениями твердого битума, а объем горючей массы в пробах из этих макровыделений значительно превышает пористость породы, то необходимо выявить признаки «битумного» метасоматоза.

Затем следует установить возрастные взаимоотношения макровыделений твердого ураноносного битума с различными минеральными новообразованиями. Среди них могут быть встречены минералы, находящиеся в парагенетической ассоциации с битумом. Однако это не всегда просто установить, поскольку битум является твердым аморфным веществом и не имеет индивидов (кристаллических зерен). Для ураноносного битума характерны «активные» взаимоотношения (признаки растаскивания с цементированием или коррозией и др.) не

только с более ранними минеральными новообразованиями, но и со своими парагенетическими спутниками, отлагавшимися непосредственно перед ним. В некоторых случаях битум весьма избирательно накладывается на скопления ранних минералов (настурана или сульфидов железа) и почти не встречается независимо при их отсутствии. Известны и обратные случаи: дисульфиды железа или настуран заведомо связаны с более поздним минералообразованием, но избирательно накладывались на макровыделения твердого битума. Подобные случаи иногда можно принять за последовательное отложение дисульфидов настурана и битума в одной парагенетической ассоциации, если не учитывать геологические и статистические данные по распространенности этих минералов и их сростаний в рудных скоплениях и во вмещающих породах. В пористых осадочных породах выявление парагенетических спутников ураноносного битума затруднено в связи с тем, что эти минералы могут находиться не в сростаниях с ним, а рядом с его макровыделениями в цементе породы в виде вкрапленности (сульфиды) или метасоматических новообразований (карбонаты, глинистые минералы). Чтобы установить парагенетические связи между ними, часто необходимо дополнительно привлекать данные картирования эпигенетических изменений пород, а иногда и результаты геохимических исследований.

В некоторых случаях минералы, парагенетически сопровождающие твердый битум, находятся внутри его макровыделений в виде дисперсных включений (карбонат, сульфиды, настуран и др.). Данные минералы могли испытывать механическое воздействие затвердевающего битумного вещества даже при одновременном отложении с ним. Поэтому в ряде случаев их трудно отличить от включений более ранних минералов, захваченных битумным веществом при отложении. Следует иметь в виду, что образование макровыделений ураноносного битума — процесс хотя и быстротечный, но не одноактный, а эволюционный, с постепенным превращением жидковязкого исходного вещества в твердый битум. В связи с этим представляет интерес более точное установление времени образования включений того или иного минерала в битуме: в период его жидковязкого состояния или в период затвердевания и позже.

Последовательность отложения ураноносного битума и сопровождающих его минералов наиболее четко фиксируется в прожилках в соответствии с обычными критериями: ранние новообразования тяготеют к зальбандам, а более поздние — к средним частям прожилков. При этом следует иметь в виду, что в строении прожилков могут быть запечатлены некоторые характерные признаки флюидной системы, из которой образовались твердый битум и его парагенетические спутники. В частности, в строении агрегатов твердого битума и карбоната иногда удается обнаружить признаки затвердевшей углеводородно-водной эмульсии первого типа: крупные кристаллы кальцита содержат большое число почти одинаковых шариков твердого битума и иногда сами состоят из округлых «зерен» тех же размеров. Затвердевшую эмульсию второго типа напоминают многочисленные шарики кальцита внутри макровыделения твердого битума (см. рис. 92, в).

При минералогическом исследовании урансодержащего битумного вещества следует прежде всего убедиться в его близости по физическим свойствам к керитам и антраколитам, т. е. в его принадлежности к «нерастворимым» (в стандартных органических растворителях) твердым битумам. Важно проверить, есть ли у этих углеподобных веществ по периферии макровыделений налеты и корки оксидитов и гуминокеритов (гидрофильных землистых веществ) — продуктов интенсивного гипергенного окисления твердых битумов; с этими продуктами могут быть связаны небольшие количества урана. В случае выявления таких продуктов нужно проверить, связан ли уран с ними или с основным битумным веществом. В первом случае очевидно, что здесь проявлена неуранибитумная минерализация.

При детальном изучении битумного вещества под микроскопом в проходящем и отраженном свете нужно особое внимание обратить на выявление его генераций и изменчивость оптических свойств в каждой из генераций. Довольно часто проявляется закономерность в отложении генераций твердого битума; степень «метаморфизма» битумного вещества уменьшается от ранних генераций к поздним, что впервые отмечено В. Г. Мелковым, и соответственно падает величина отражения, вещество становится полупрозрачным и прозрачным («цветным»). Следует установить принадлежность таких генераций к единой или разным стадиям минералообразования.

В одних случаях сростания твердых битумов разных генераций имеют случайный характер и обусловлены телескопированием проявлений разных стадий минералообразования. В других — макровыделения твердого битума сложены веществами двух-трех «внутренних» генераций, непосредственно следующих друг за другом и почти не встречающихся раздельно вне таких сростаний. Уран чаще всего рассеян в выделениях твердого битума более ранних генераций. Если он распределен в них неравномерно, то битумное вещество имеет неодинаковые оптические свойства в пределах рудных и безрудных микроучастков, поэтому здесь можно наблюдать битумную микрозональность. Рудные микроучастки твердого битума характеризуются более высоким отражением и непрозрачны, а безрудные могут быть полупрозрачными или прозрачными (красно-бурыми) в проходящем свете. По данным химических исследований их различие, устанавливаемое при микроскопических наблюдениях, обусловлено большей степенью окисления и карбонизации рудного битумного вещества.

Исследование битумной микрозональности позволяет получить некоторое представление о процессе концентрирования урана в битумном веществе. Такое изучение особенно важно, если микровключения минералов урана сильно рассеяны и непосредственно почти не удастся наблюдать их генетические соотношения. Довольно часто устанавливаются признаки преобразования безрудного «цветного» твердого битумного вещества в ураноносный «черный» битум. Черный битум, развитый около трещинок по цветному битуму, свидетельствует о наложении урана на битумное вещество. На периферии выделений цветного битума наблюдаются каймы черного рудного битума — это признак либо (см. рис. 92, з) отложения битумного вещества в породе при взаимодействии с поровым раствором, содержащим уран,

либо признак воздействия ураноносного раствора на выделение битума, отложившегося ранее. Агрегаты в виде «ядер» черного битума внутри «шлейфа» цветного битума обычно возникают в результате совместного отложения урана и битумного вещества.

В зональных макровыделениях цветной безрудный и черный рудный битумы обычно относятся к одному минералогическому типу твердого битума и наиболее близки к кератам. Иногда внутри них удается обнаружить твердые битумы, довольно близкие к битумам нефтяной природы: парафиновым, смолистым или асфальтиподобным. Эти вещества связаны постепенными переходами с цветными безрудными битумами, которые в свою очередь имеют нерезкие границы с черными рудными битумами. Поэтому в некоторых случаях можно предположить, что из подобных веществ благодаря их изменению образовались цветной безрудный и черный рудный битумы. Поскольку при изготовлении шлифов свойства этих веществ изменяются, необходимо дополнительное изучение непосредственно в образцах, что не всегда возможно из-за небольших количеств таких веществ внутри макровыделений рудного битума. Значительно проще вести исследование исходных веществ в макровыделениях твердого битума, в которых уран совсем не проявлен. Но в таких случаях необходимо очень тщательно проверить принадлежность к единой генерации этого безрудного и рудного битумов по соотношениям с другими минералами.

Обычно наблюдаются срастания твердого битума с очень мелкими макровыделениями настурана или коффинита. Для изучения соотношений применение световой микроскопии недостаточно и поэтому привлекаются методы электронного микрондирования и электронной микроскопии.

Иногда настуран встречается в твердом битуме в виде скоплений мелких обломков, часто растащенных и в некоторых случаях замещенных битумом и коффинитом. Это свидетельствует о наложении битумного вещества на скопления настурана. При их совместном отложении образуется эмульсионная взвесь настурана в битумном веществе: в нем однородно рассеяны очень мелкие частички настурана угловатой и сферической формы. Различить два вида соотношений настурана и битума иногда очень сложно, для этого следует очень тщательно проверить, насколько постоянно проявлена их ассоциация. Если в породе присутствуют собственные скопления настурана, можно иногда установить четкие признаки наложения битума на его выделения. Очень сложно выявить последовательность почти непрерывного отложения в битуме настурана различных микрогенераций (раньше битума, одновременно с ним, несколько позже его). Наложение настурана на битум устанавливается обычно по нарастанию его корочек по периферии битумных макровыделений и развитию внутри них по тонким трещинкам. В осадочных породах не всегда удается выявить различие между корочками настурана, выросшими на макровыделениях битума, и корочками, выстилавшими стенки пустоток перед заполнением их битумным веществом.

Изучение приведенных взаимоотношений позволяет наметить основные черты последовательности и механизма формирования мак-

ровыделений и проявлений ураноносных битумов, что является основной выяснения генезиса их месторождений.

19. ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Исследование поровых растворов при изучении рудных и в том числе гидрогенных урановых месторождений позволяет расширить представления о процессах рудообразования и формирования ореолов рассеяния.

В зависимости от характера объектов и этапа исследований кроме выделения поровых растворов могут исследоваться водные вытяжки из пород с контрастной минерализацией растворов, определяться ионо-обменные свойства пород, подвижность и формы нахождения урана в породах и др. Необходимое звено работы — сопоставление данных анализа поровых растворов в разрезе осадочной толщи с данными опробования гидрогеологических скважин и результатами литолого-геохимических исследований.

Выделение растворов

Один из специфических методических приемов, используемых при изучении воды в горных породах, уплотняющихся под давлением, — исследование соотношений между давлением, остаточной влажностью и составом растворов. Необходимость в нем может возникнуть, например, при проверке предположения о роли седиментационных вод в формировании рудообразующих растворов. Этот прием требует последовательного увеличения давления на образец в широком диапазоне (в логарифмической шкале) и, следовательно, специального оборудования, способного создавать и фиксировать давление до 10^4 Н/см². В отдельных случаях, при неполном водонасыщении пород, даже в узком интервале давлений (1000—5000 Н/см²) при ступенчатом отпрессовании выделяются растворы, различные по химическому составу и содержанию урана. При изучении вопросов рудообразования и геохимии урана конечной целью часто является получение максимального количества неадсорбированной воды для изучения растворенных в ней компонентов. Эта цель может быть достигнута следующими приемами: 1) отпрессовыванием при небольших давлениях (до 10 000 Н/см²); 2) вытеснением (замещением) жидкостями; 3) вытеснением инертными газами с применением мембранных фильтров; 4) центрифугированием. Последние два метода не эффективны при обработке слабосцементированных пород.

Чаще всего предпочтение отдается отпрессовыванию, поскольку оно обеспечивает получение раствора в широком диапазоне литологических разностей, гарантирует сохранение и воспроизведение одинаковых условий выделения раствора. Обычно исследования ведутся с помощью прессов с усилиями 4—10 т.

Различные типы приборов, в которые помещают образцы для выделения растворов методом отпрессовывания, описаны П. А. Крюковым. Применение приборов из нержавеющей стали с внутренним

диаметром 40—50 мм позволяет развивать давление в образце до 4000 Н/см² с помощью ручного гидравлического пресса. Объем раствора, получаемый из 50—100 см³ породы при влажности 20—40 %, составляет 5—20 мл. Максимальное время выделения раствора при указанном пределе давления из существенно песчаных пород 1,5—2 ч, алевроитовых 6—8 ч. Работа с глинистыми породами требует применения мощных прессов типа ПСУ-50.

Анализ растворов

Основные компоненты минерализации определяются обычными объемными методами с использованием мерной посуды малой емкости, разбавленных титрованных растворов и микродозаторов для их подачи. При минерализации растворов около 1 г/л на общий химический анализ расходуется не более 10 см³ пробы. Тем не менее следует широко использовать возможности электрометрических измерений.

Определять содержание урана в малых объемах жидкостей можно ядерно-физическим методом, основанным на β -радиографии, и методом лазерно-индуцированной флуоресценции. В первом случае для анализа требуется не более 1 мл раствора, во втором не более 20 мл при пороговом содержании 10⁻⁷ г/л.

Ординарные определения водно-физических свойств пород, необходимые в комплексном исследовании, выполняются с помощью полевых лабораторий типа ПЛЛ. Отбор проб проводится в условиях, обеспечивающих сохранность в ненарушенном состоянии системы вода — порода и, в частности, сохранение окислительно-восстановительных условий. В то же время при отборе следует учитывать необходимость получения достаточного объема раствора.

При изучении кор выветривания, калькретов и других приповерхностных образований стенки открытых горных выработок опробуются сразу после проходки. Следует учесть, что в аридной зоне на стенках выработок через несколько часов после проходки может появиться характерный солевой налет («вызванная кристаллизация»). Горизонты или прослойки «вызванной кристаллизации» фиксируются при описании как признаки насыщенности природного порового раствора.

При отборе монолитов из керна основную опасность представляет загрязнение проб песчаных пород промывочной жидкостью. Перед отбором тщательно контролируется сохранность текстуры пород. Контроль за проникновением промывочной жидкости в керн осуществляется на основе учета состава и технологии ее приготовления.

При опробовании мощных прослоев аллювиальных рыхлых песков визуальный контроль состояния керна затруднен, поэтому техногенное загрязнение обнаруживается в значительном числе проб. В этом случае возможно частичное использование информации по загрязненным пробам, т. е. данных по содержанию отдельных компонентов в растворе на основе построения графиков смешения растворов и учета пропорции загрязнения. Такой учет возможен при резком различии минерализации поровых растворов и промывочной жидкости. Методика построения графиков смешения изложена в об-

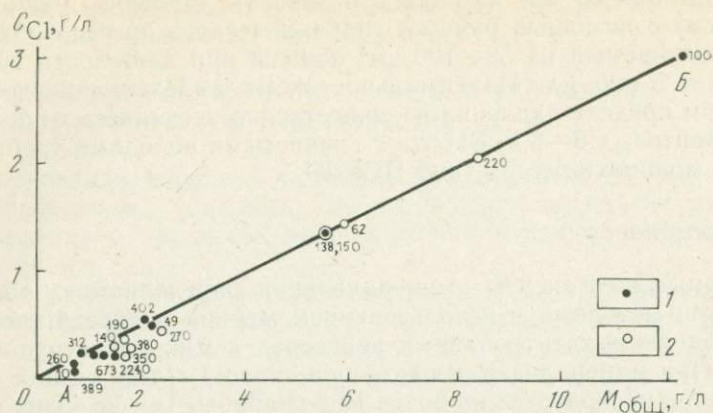


Рис. 93. Зависимость между содержанием хлора C_{Cl} и общей минерализацией $M_{общ}$ в поровых растворах водоносного горизонта по данным анализа проб из гидрогеологической скважины (точка А) и из отработанного бурового раствора (точка Б).

Методы анализа: 1 — лазерно-люминесцентный, 2 — β -радиографии; цифры — содержания урана, мкг/л

сих руководства по гидрогеохимии [19, 30]. Пропорция смеси рассчитывается по соотношению между общей минерализацией и содержанием одного из хорошо растворимых несорбирующихся ионов, который присутствует во всех пробах данной совокупности. Обычно используют содержание иона хлора (рис. 93).

Опробование может проводиться в двух вариантах.

1 вариант — отбор и парафинирование монолитов для последующего отжатия (или извлечения раствора иным способом) в лабораторных условиях. Такой порядок может быть принят при изучении пород со слабой водоотдачей (алевролиты, глины) или низкой влажностью (пески, суглинки в зоне аэрации). Длительное хранение монолитов нежелательно из-за возможности фазовых переходов воды в отсутствие термостабилизации.

2 вариант — отбор проб керна непосредственно в приборы для выделения раствора. При таком варианте обеспечиваются наилучшие условия сохранения равновесия в системе вода — порода до выделения раствора. Отжатие раствора из керна при небольших давлениях может производиться непосредственно у скважины с помощью ручных гидравлических прессов. В случае необходимости пробы в тех же приборах могут транспортироваться для дальнейшего отжатия в лабораторных условиях при более высоком давлении.

Одновременно с пробой на выделение растворов отбираются пробы для определения водно-физических свойств пород (влажность, объемный вес). Литологическое опробование целесообразно выполнять позднее, после того как керн высохнет.

При выделении раствора методом отпрессовывания в полевых условиях фиксируется давление, при котором появляются первые капли раствора. Оно характеризует водоотдачу данной породы и степень подсыхания керна. После выделения раствора определяется ос-

таточная влажность. С этой целью отбирается часть образца, подвергнутого давлению. Ее величина позволяет оценить полноту выделения раствора. Фиксируется масса отжатого образца, значение которой может использоваться для последующего расчета растворенных компонентов «на породу». В процессе выделения растворов необходимо контролировать значения Eh и pH .

При отжати растворов в рабочем журнале фиксируются следующие данные: приведенные давления на образец, время выделения отдельных порций, их объем, масса породы после отжатия. Отдельно записываются результаты определения естественной и остаточной влажности. Результаты исследования поровых растворов обрабатываются аналогично другой гидрогеохимической информации. Часто результаты определения растворенных компонентов выносятся на колонки скважин в виде эпюр или формул химического состава.

При табличном варианте, кроме данных химического состава растворов, в зависимости от объема исследований приводятся сведения о водовмещающих породах (содержание микрокомпонентов, данные о водно-физических и ионообменных свойствах и т. п.).

При однородном содержании урана в выделенном растворе может представлять интерес подсчет содержания в породе растворенного урана. Такой подсчет проводится с учетом всего объема свободного раствора. Содержание растворенного урана рассчитывается на единицу массы влажной породы. Для ориентировочного подсчета объема свободной воды можно воспользоваться величиной максимальной гигроскопичности породы (МГ), поскольку известна довольно строгая зависимость «нерастворяющего объема» от МГ.

Неоднородное содержание урана в порциях раствора, отжатых при разном давлении, выносятся на графики в координатах давление — концентрация. В полидисперсных природных средах такая неоднородность может иметь различное происхождение и, по крайней мере при малых давлениях, ее не следует интерпретировать как прямой результат влияния давления на равновесие в системе вода — порода — растворенные ионы.

В качестве примера использования метода на рис. 94 приведены колонки скважин, вскрывающих продуктивный горизонт на одном из урановых месторождений. На рис. 94, А накопление урана отмечено на контакте пиритизированных глин, подстилающих окисленный песок. Содержания урана в растворе (определены И. Г. Берзиной и И. Г. Максимовой методом f -радиографии) закономерно возрастают в окисленной части песчаного пласта, что подтверждает эпигенетический генезис оруденения. На рис. 94, Б в неокисленной части песчаного пласта встречаются повышенные содержания урана, обусловленные экзодиагенетическим накоплением. Содержания урана в поровых растворах неокисленных пород в десятки раз превышают гидрогеохимический фон, установленный при опробовании гидрогеологических скважин. Кроме того, в неокисленной части отложений намечается соответствие между содержаниями урана в растворе и в породах. Данные изучения поровых растворов свидетельствуют о слабой инфильтрационной проработке глинистых отложений разреза и сохра-

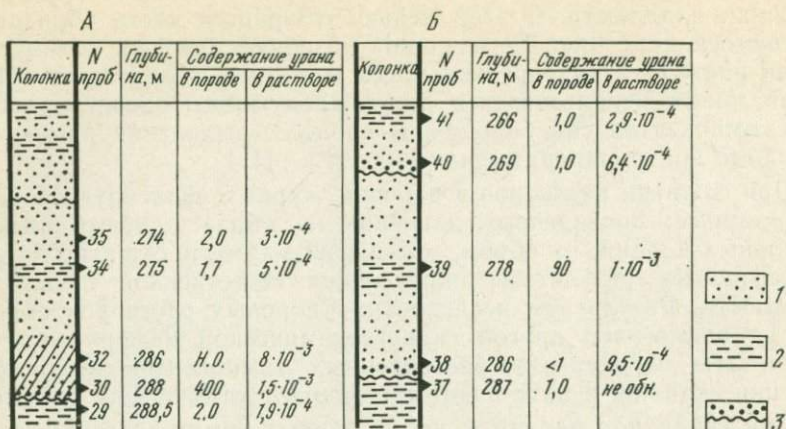


Рис. 94. Содержание урана по результатам опробования песчано-глинистых пород водоносного горизонта.

А — разрез с ярко выраженной зоной пластового окисления; Б — разрез без зоны окисления. 1 — пески; 2 — глины; 3 — зоны размыва. Концентрация урана в породах дается в единицах, кратных фону

нении в растворах концентраций урана, обусловленных первичной ураноносностью пород.

Удовлетворительных результатов следует ожидать при исследовании поведения урана в средах, неполностью водонасыщенных, где извлечение порового раствора — единственный путь к выяснению состава жидкой фазы (в корках выветривания, солевых корках, зонах окисления, молодых субэаральных отложениях). Широкое использование материалов изучения поровых растворов в комплексе исследования так называемых приповерхностных аномалий урана в аридных областях позволило получить дополнительную информацию о происхождении этих аномалий, а также разработать модель формирования ураноносных карбонатных кор (калькретов).

20. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Предпосылкой для применения газовых съемок с целью поисков рудных месторождений служит образование газовых ореолов в результате разрушения рудных компонентов в зоне окисления, например сульфидов, подток ювенильных газов по трещинам в зонах разломов и др. Трудности в использовании газов при геохимических исследованиях обусловлены высокой динамичностью газов, отсутствием экспрессных визуальных способов их обнаружения в микроколичествах, помехами технического порядка, связанными со сложностью исключения и учета разбавления проб атмосферным воздухом, а также заражением проб техногенными газовыми компонентами [30].

При изучении уранового оруденения в осадочных и метаморфизованных породах радиогенная газовая составляющая вещества (ра-

дон, торон, актинон, гелий) применяется давно и способы ее выявления и анализа хорошо известны.

Во второй половине 70-х годов в связи с созданием высокочувствительной газоаналитической аппаратуры появилась возможность использования обширного спектра нерадиоактивных газов при изучении урановых месторождений. Это обусловлено тем, что многие типы урановых месторождений в породах осадочного чехла имеют тесное геохимическое сродство с органическим веществом. Большой восстановительной способностью обладает не только твердое органическое вещество и легколетучие газовые компоненты, но и такие элементы, как сероводород и водород, образующиеся в рудовмещающих водоносных горизонтах в результате геохимических и биогеохимических процессов или поступающие в них по латерали и разломам. Таким образом, изучение газов в породах и водах в комплексе с литолого-геохимическими и гидрогеохимическими исследованиями на участках, перспективных для рудолокализации, — важное средство получения информации о процессах рудообразования.

Аппаратура, используемая для анализа газов

При изучении урановых руд, рудовмещающих пород и вод в настоящее время определяется в основном 11 углеводородных газообразных компонентов: метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, изобутан, бутилен, н-пентан, изопентан и гексан. Данные компоненты по условиям образования, химическим и термодинамическим свойствам разделяются на три геохимические информативные группы: метан, являющийся легким термодинамически устойчивым газом, непредельные и предельные тяжелые углеводороды. Кроме того, анализируются водород, кислород, азот, двуокись углерода, гелий и аргон.

К чувствительности газоаналитической аппаратуры в данном случае предъявляются повышенные требования, так как в сравнении с нефте- и газопоисковой геохимией, источники газов маломощны. Этим условиям вполне удовлетворяет отечественная хроматографическая аппаратура типа ЛХМ-8мд (вторая, третья и пятая модели), а также хроматографы серии «Цвет-100». Хроматограф ЛХМ-8мд с пламенно-ионизационным датчиком имеет чувствительность определения объемной доли углеводородных газов не более 10^{-6} — 10^{-8} %, а с детектором по теплопроводности (катарометром) чувствительность определения объемной доли водорода равна 10^{-4} — 10^{-3} , углекислого газа 0,01, кислорода и азота 0,3—0,5 %.

Газовая хроматография — один из наиболее перспективных физико-химических методов, интенсивно развивающийся в последнее время и позволяющий уже сейчас расширить диапазон определяемых летучих компонентов.

Анализ основан на хроматографическом разделении газов в струе газоносителя, проходящего через колонку, заполненную твердым абсорбентом. В качестве газоносителей обычно применяются азот, аргон, гелий. Кроме того, для обеспечения работы пламенно-ионизаци-

ционного датчика необходимы водород и воздух, подаваемые в соотношении около 1 : 10.

Подготовка приборов к хроматографическому анализу при решении задач, связанных с геохимией урана и процессами рудообразования, требует особой тщательности и строгого соблюдения мероприятий по метрологическому обеспечению измерений, проведения серии контрольных наблюдений и калибровке приборов. Необходимо следить за постоянством скорости потока в газовых линиях, температуры в термостатах; при настройке приборов должны подбираться такие соотношения расхода газов, которые обеспечат высокую чувствительность, чистоту разделения компонентов, скорость выхода сигналов. Так, недостаток подачи воздуха приводит к неполному сгоранию анализируемых компонентов в датчике и соответственно к уменьшению чувствительности анализа.

Метрологические работы предусматривают: ежемесячную одновременную калибровку всех работающих приборов газовыми смесями, поставляемыми головной лабораторией; ежедневный контроль работы приборов (утром и вечером) по воздушному метану (пламенно-ионизационный датчик) и кислороду и азоту (катарометр); повторный (самоконтроль) анализ проб (3—5 % их общего объема); взаимоконтроль хроматографов лаборатории (2—5 %); внешний контроль в головной лаборатории (30—50 проб).

Относительная погрешность контрольных анализов не должна превышать 10—20 %.

В результате хроматографического анализа газов в аналоговой записи на ленте фиксируется широкий спектр газов, расчет содержания которых по калибровочным смесям и нормирование по массе ядра представляют собой довольно трудоемкую операцию. Поэтому наиболее рационально обрабатывать данные на ЭВМ.

При одном вводе в ЭВМ одновременно с концентрациями отдельных газов в пробе получают также содержания информативных геохимических показателей: $\Sigma\text{НУ}$ (непредельные углеводороды), $\Sigma\text{ПУ}$ (предельные углеводороды), $\Sigma\text{ПУВ}$ (пентан+гексан), отношения $\Sigma\text{ПУ}/\Sigma\text{НУ}$, $\text{СН}_4/\Sigma\text{ТУ}$, $\Sigma\text{ИЗО}/\Sigma$ нормальных углеводородов и др., которые используются для интерпретации.

Результаты исследования газов обрабатываются аналогично любой геохимической информации. В комплексе с другими данными (литологическая характеристика пород, содержание в них урана, $\text{C}_{\text{орг}}$ и силикатных форм железа и т. п.) получают достаточно полное представление об изучаемой толще пород.

Методика отбора и подготовка проб к анализу

При изучении экзогенных месторождений урана чаще всего опробуют осадочные слаболитифицированные породы.

Изучение естественной дегазации ядра пород показало, что через 30 мин после подъема ядра концентрация газов в рыхлых породах (пески, гравелиты, песчаники) уменьшается на 60 %, а в глинах — на 40 %. Практически в течение 1 ч дегазируется 80—90 % порового и сорбированного газа. Поэтому пробы необходимо отбирать

сразу после извлечения керна из колонковой трубы. Для этого чистым ножом снимается глинистая корка бурового раствора, керн разрезается на две половины, одна из которых помещается в стерилизованную широкогорлую бутылку объемом 0,5 л, предварительно взвешенную и залитую чистой кипяченой водой (0,2 л) для уменьшения разбавления десорбируемого газа атмосферой. Объем оставленного атмосферного газа примерно 30 мл. Проба закрывается резиновой пробкой. Извлечение (десорбция) газов осуществляется через несколько часов (до 12—24 час) термовакуумным способом с помощью дегазатора ПДП при температуре подогрева приблизительно 60—70° в течение 10—15 мин. Объем газа замеряется в мерной колбе дегазатора, переводится в стеклянный газосборник емкостью 0,1—0,25 мл под насыщенный солевой раствор и в таком виде транспортируется в газоаналитическую лабораторию. Концентрация газов рассчитывается в миллилитрах на 1 кг породы (1 л воды). Для перевода концентрации каждого газового компонента, извлеченного из породы (воды) и определенного хроматографическим анализом в объемных процентах в миллилитры на килограмм, используют коэффициент дегазации K , который определяется по формуле

$$K = 10 \frac{V_r}{P},$$

где V_r — объем извлеченного газа, мл; P — масса пробы в кг, равная разнице между общей массой пробосборника с пробой и без нее.

Отобранная проба транспортируется и хранится до анализа в темноте во избежание фотохимического изменения газового состава. Водные пробы на газы в нормализованных по давлению условиях отбираются обычным наливным способом в бутылки емкостью 0,5 л. В пробе оставляют минимальный, но постоянный объем воздуха (20—30 мл). Бутылка с пробой до дегазации хранится в перевернутом виде в темноте.

Одновременно с отбором водных проб для анализа газов выполняется комплекс полевых гидрохимических анализов. Совокупность полученных данных, расширенная за счет исследований газовой фазы, увеличивает достоверность выводов, особенно при прогнозных работах.

Рассмотрим пример. Урановое оруденение (рис. 95) представлено типичными серпообразными залежами — «роллами» и локализуется на выклинивании зоны пластового окисления в водоносных горизонтах, сложенных полимиктовыми песками и песчаниками, ограниченными водоупорными глинистыми слоями. Зона пластового окисления (лимонитизации) развивается по первичносероцветным морским и прибрежно-дельтовым отложениям с дисперсным содержанием органического вещества ($C_{орг} = 0,2—0,3\%$).

Пробы на анализ газов отбирались секциями длиной 20—30 см сразу после подъема керна и дегазировались через 10—12 ч. Анализ газов проводился на хроматографе ЛХМ-8мд (пятая модель). На рис. 95 показано распределение концентраций углеводородных газов (в сумме метан и тяжелые углеводороды). Геохимический фон углеводородных газов на изученном профиле $5 \cdot 10^{-4}$ см³/кг. Аномальные

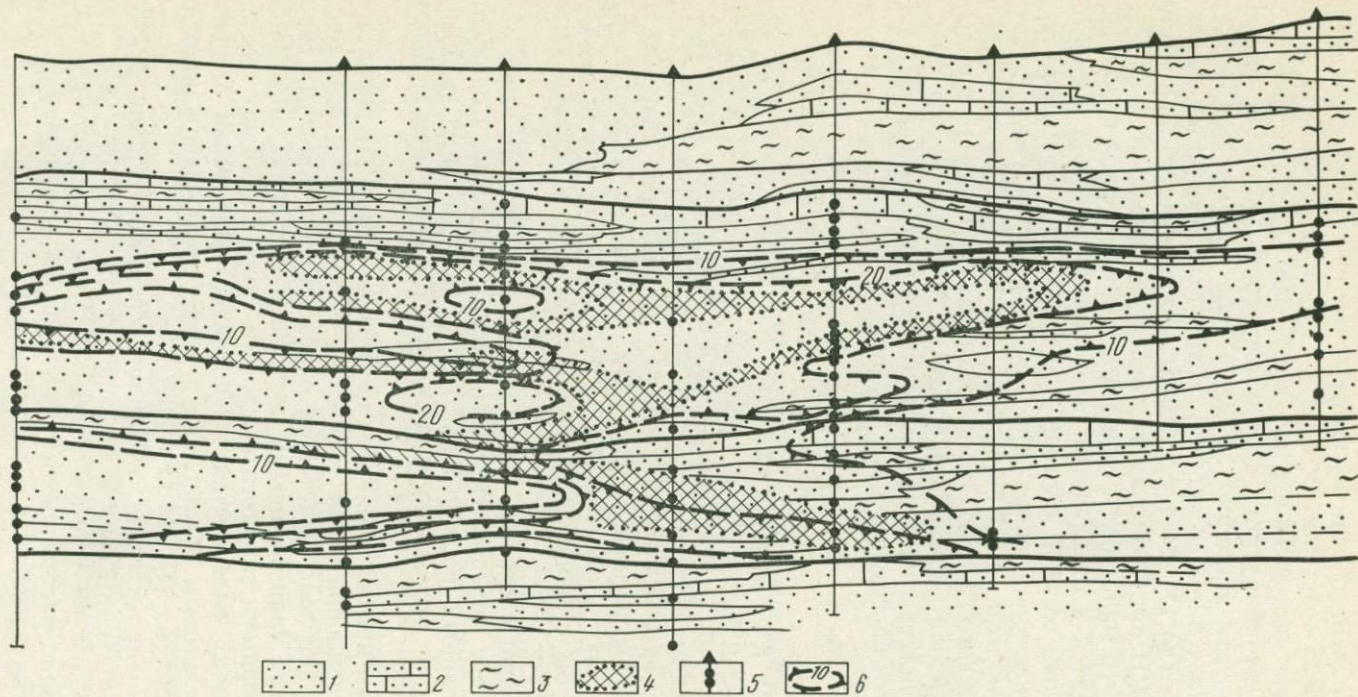


Рис. 95. Ореолы углеводородных газов на инфильтрационном месторождении урана.

1 — пески; 2 — песчаники; 3 — глины; 4 — рудные тела; 5 — скважины и точки отбора проб; 6 — контуры аномальных концентраций углеводородных газов (метан, тяжелые углеводороды) в 10^{-4} см³/кг

концентрации углеводов $10 \div 80 \cdot 10^{-4}$ см³/кг отмечаются в пределах зоны перехода от окисленных пород к восстановленным и фактически повторяют морфологию рудных тел. Здесь же зафиксировано наличие аномальных концентраций Н₂ (до 1 см³/кг) и СО₂ (до 0,8 %). Газы с восстановительными свойствами (водород, углеводороды), вероятно, и обеспечивают условия для перехода урана из шестивалентной формы в четырехвалентную, т. е. непосредственно приводят к рудообразованию.

Концентрация газов в данном случае находится в прямой зависимости от содержания органического вещества, обеспечивающего развитие газогенерирующей микрофлоры. Представляется перспективным изучение спектра газов в породах и водах при поисковых и прогнозных работах на урановое оруденение для решения следующих задач: 1) выявление погребенных угленосных депрессий и возможного уранового оруденения, связанного с ними; наиболее вероятные газовые индикаторы — метан и углекислый газ; 2) выявление ореолов наложенного восстановления пород, очагов разгрузки и скрытого перетока восстановительных флюидов в продуктивные горизонты от разрушающихся месторождений углеводов с больших глубин, которые должны фиксироваться по наличию высших гомологов метана (пентан и гексан) и инертных газов (гелий, аргон); 3) картирование геохимических обстановок на глубине, выявление площадного распространения преобладающих окислительных или восстановительных условий; 4) картирование разрывной тектоники как газотранспортирующей системы в осадочных отложениях и др.

21. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ И ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРОД И РУД

В комплекс исследований условий локализации уранового оруденения в осадочных и метаморфических толщах входит изучение физико-механических свойств вмещающих пород и руд месторождений. Изучаются объемная масса и плотность пород, их пористость и проницаемость, упругие, пластические и прочностные характеристики. Определение объемной массы и открытой пористости пород и руд необходимо при подсчете запасов урана. С упругими, пластическими и прочностными характеристиками тесно связана специфика разрывных дислокаций. Фильтрационные свойства определяют транспортировку растворов, от них зависят степень эпигенетических изменений вмещающих пород и размеры ореолов рассеяния. Кроме того, они влияют на локализацию эпигенетического уранового оруденения, форму и размеры (емкость) рудовмещающих коллекторов. Исследования деформационных характеристик пород необходимы при выборе рациональной системы разработки месторождений. Фильтрационные свойства пород-флюидопроводников и пород-экранов используются при разработке урановых месторождений методом подземного выщелачивания.

Выделение наиболее важных физико-механических параметров, влияющих на локализацию оруденения в пределах каждого конкретного типа месторождений, расширяет поисково-оценочные критерии

скрытого оруденения. Знание петрофизических особенностей пород позволяет прогнозировать их коллекторские свойства на глубине.

Методы определения главнейших физико-механических свойств пород и минералов достаточно подробно описаны в геологической литературе, поэтому остановимся только на методике отбора проб и подготовке их к анализам.

Отбор проб и их обработка.

Перед отбором проб должен быть составлен детальный разрез месторождения. Для полной характеристики физико-механических свойств необходимо опробовать все разности пород и руд месторождения. Чтобы выявить влияние тектонических напряжений, следует опробовать породы, находящиеся вне зон влияния тектонических нарушений и вблизи них. Опробование проводится по профилям (скважинам и горным выработкам), пересекающим рудное поле по простиранию и вкрест простирания пород, через центральную часть месторождения и по его периферии. Отбирать пробы с поверхности не рекомендуется, так как процессы поверхностного выветривания резко искажают свойства пород. При опробовании горных выработок предварительно целесообразно ознакомиться с паспортом буровзрывных работ, где указано расположение шпуров, вокруг которых возникает вторичная, «наведенная» в процессе проходки выработок, трещиноватость, искажающая фоновые характеристики физико-механических свойств пород. Поэтому пробы желательнее отбирать в местах разрежения сети шпуров и на удалении от них. Для исследований рекомендуется отбивать один-два блока горных пород размером не менее $20 \times 20 \times 20$ см³, достаточных для полной характеристики их физико-механических параметров. Если подземные горные выработки отсутствуют, можно использовать керн диаметром не менее 5 см.

В случае массивной текстуры породы блок обрезается с трех сторон и получаются три взаимно перпендикулярные плоскости, которые шлифуются. Далее по трем плоскостям определяются скорости прохождения упругих волн, которые затем усредняются. При наличии слоистости или флюидалности замеры осуществляются в направлении, параллельном слоистости и флюидалности и вкрест нее. Если испытывается керн, то на нем вытачивается и шлифуется бороздка длиной не менее 10 см, на которой измеряют упругие свойства горной породы.

После определения упругих свойств из блоков выпиливают три плитки размером $1 \div 2 \times 2 \div 3$ см для выяснения объемной массы и открытой пористости; высверливаются цилиндры диаметром 46 мм и высотой 20—30 мм для определения проницаемости; изготавливают призмы (статические испытания) размером $5 \times 5 \times 12$ см³. Для определения временного сопротивления сжатию изготавливают кубики размером $5 \times 5 \times 5$ см³ или цилиндры. Временное сопротивление скалыванию испытывают с помощью стержней длиной 10—12 см. С целью выяснения пластических свойств пород необходимо изготовить пластины с взаимно параллельными плоскостями. При массив-

ной текстуре породы достаточно трех образцов для каждого вида испытаний, при слоистой — количество образцов удваивается ввиду необходимости изучения свойств пород в двух направлениях. При анализе петрофизических особенностей терригенных нижнемеловых пород одного из урановых месторождений [5, 9] установлены существенные различия двух главных толщ — красно- и сероцветной, повлиявшие на характер тектонических деформаций.

В условиях высоких тектонических напряжений в красноцветных толщах, характеризующихся более высокими упругими и прочностными свойствами и склонных к хрупким деформациям, сформировались в основном субвертикальные секущие разрывные нарушения. В менее прочных сероцветных толщах, отличающихся повышенными коэффициентами пластичности, в большей степени проявились пластические и хрупко-пластические деформации. Для них характерны субгоризонтальные, согласные со слоистостью разрывные нарушения. В обеих толщах отмечается повышение пластических свойств от конгломератов к песчаникам. Чем больше коэффициенты пластичности пород, тем меньше их удельная трещиноватость. Четко проявленная слоистость в сероцветных отложениях способствует возникновению послойной и секущей трещиноватости. В сероцветных породах оперяющие нарушения крупных разломов часто трассируются на значительном расстоянии только по трещинкам, пересекающим хрупкий обломочный материал; в глинистом цементе нарушения не видны, так как он деформируется пластично. Это явление — результат хрупко-пластических деформаций, обусловивших развитие вторичной наложенной микротрещиноватости, увеличивающей в породе объем свободных полостей.

Кроме деформаций внутри отдельных горизонтов в результате воздействия тектонических напряжений, вызывающих нагрузки, превышающие пределы прочности пород, формируются крупные крутопадающие разломы, секущие породы всего структурного этажа. В результате различия физико-механических свойств возникают согласные межпластовые срывы, зоны развалцевания на контактах структурных этажей, толщ и горизонтов.

В эпигенетически измененных породах отношение наибольшего и наименьшего значений пористости возрастает в пять, а в целом по месторождению — в восемь раз. В тех же породах на два и более порядков увеличивается поровая проницаемость. Вместе с тем несколько нивелируются различия упругих и прочностных свойств: $E_{\max}/E_{\min} \leq 1,4$; $R_{сж \max}/R_{сж \min} = 2,2$ (вместо 2,8 у неизмененных пород). В то же время отношение $R_{ск \max}/R_{ск \min}$ несколько увеличивается, повышается размах колебаний значений коэффициентов пластичности. В результате хрупко-пластических деформаций образуются зоны вторичной микротрещиноватости, увеличивается объем свободных полостей.

Приведенные данные хорошо объясняют приуроченность рядового оруденения к породам, слабо затронутым эпигенетическими процессами, и связь богатых руд с эпигенетически измененными, более контрастными по физическим параметрам породами, обладающими более высокими пористостью и поровой проницаемостью.

Фильтрационный метод изучения динамики растворов и влияния фильтрационных свойств на рудолокализацию

На основе геологических исследований и экспериментального моделирования установлено, что различные генетические типы пород отличаются по фильтрационным свойствам.

Миграция растворенных компонентов определяется условиями фильтрации и диффузии, которые зависят от физических свойств горных пород. Раскрытие взаимосвязи оруденения с геологической средой — это экспериментальный путь изучения процессов фильтрации растворов различной кислотности и химического состава в широком интервале изменения термодинамических параметров.

При анализе фильтрационных свойств изучают следующие характеристики: динамическую проницаемость горных пород; изменения проницаемости пород в зависимости от флюидного и геостатического давления, температуры, кислотности и состава раствора; объемную и линейную скорости фильтрации; удельную поверхность и радиус поровых каналов; анизотропию проницаемости; общую и открытую пористость; упругие константы; взаимосвязь процессов фильтрации и диффузии; влияние литологического и структурного факторов при локализации оруденения; влияние эпигенетических процессов и степени метаморфизма на фильтрационные свойства пород; характер изменения физических свойств пород с глубиной; степень катаклаза пород.

Изучение фильтрационных свойств пород позволяет с помощью экспериментального моделирования исследовать условия фильтрации растворов при повышенных температурах и давлениях и определить их влияние на динамику растворов и локализацию оруденения.

Так как проницаемость относится к основной фильтрационной характеристике горных пород, то эксперименты проводились в различных условиях, максимально приближенных к природным. Поскольку фильтрационные свойства пород в процессе метаморфизма менялись, необходимо было внести соответствующую поправку в значение фильтрационной характеристики, учитывающую геологическое время.

Для моделирования фильтрационных процессов используется трехкамерная установка, созданная на основе модели УИПК-1М, разработанной в лаборатории физических свойств и вещественного состава ВНИГРИ. С помощью усовершенствованного варианта этой установки можно одновременно проводить три эксперимента: при t до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; флюидном давлении $6\div 8 \cdot 10^7$ Па и геостатическом давлении соответственно $6,25\div 8,25 \cdot 10^7$ Па. Трехкамерная установка дает возможность осуществлять эксперимент при фильтрации из одной камеры в другую в разном температурном режиме и получать исходные данные о формировании растворов при фильтрации. По количеству раствора, прошедшего за единицу времени через образец горной породы, можно судить о порядке объемной скорости фильтрации, а зная путь, пройденный жидкостью, — вычислить линейную скорость фильтрации. Зная коэффициент проницаемости и общую пористость, можно определить суммарную поверхность частиц породы в единице

объема и радиус поровых каналов. Методика определения проницаемости описана в работах многих авторов.

Изучение фильтрационных свойств пород при различных давлениях и температурах — процесс очень длительный. При непрерывной работе трехкамерной установки эксперимент продолжается от нескольких часов до нескольких суток. Во время стабилизации напряженного состояния исследуемого образца породы можно вести массовые определения параметров физических свойств пород. Конструкция установки представляет проточную систему с использованием ненарушенного монолита горной породы. Система является открытой, т. е. температура, давление, концентрация и состав раствора — независимые переменные. Установка состоит из магистралей гидрообжима (всестороннее геостатическое давление) и флюидного давления, гидравлической, электронагревательной, регистрирующей и регулирующей аппаратуры. Основные требования, предъявляемые к эксперименту, — соблюдение идентичности условий и термодинамической контроль процесса. Для регистрации температуры применяются электронные потенциометры. Давление поддерживается в заданных пределах с помощью электроконтактных и образцовых манометров.

Для получения сравнимых результатов необходим тщательный отбор каменного материала. При определении проницаемости в лабораторных условиях следует отбирать ориентированные образцы. Это позволит судить об анизотропии проницаемости, изменении фильтрационных свойств в блоке, а значит о направлении движения растворов и рудных компонентов.

При моделировании процессов фильтрации возможно несколько вариантов.

1 вариант. Давление на раствор (флюидное давление P_1), всестороннее давление (геостатическое давление P_2) и противодействие (P_3) равны между собой, т. е. $P_1 = P_2 = P_3$. Этот случай характерен для закрытых систем. В природных условиях возможен, но, вероятно, в процессах минерало- и рудообразования не имеет большого значения.

2 вариант. Геостатическое давление меньше направленного давления на раствор. Здесь можно предположить три случая: а) $P_1 = P_3$ и $P_1 > P_2$ — раствор не движется, характерен для локальных участков малых глубин; б) $P_1 > P_3$ и $P_1 > P_2$ — происходит фильтрация с малыми скоростями, возможен в условиях небольших глубин; в) $P_1 \gg P_3$ и $P_1 > P_2$ — фильтрация возможна по нелинейному закону, характерен для больших трещин и полостей.

3 вариант. Геостатическое давление больше флюидного, при котором происходит фильтрация раствора. Возможны также три случая: а) $P_1 = P_3$ и $P_1 < P_2$ — предполагается в статических условиях больших глубин; б) $P_1 \gg P_3$ и $P_1 < P_2$ — характеризует фильтрацию на больших глубинах, что маловероятно; в) $P_1 > P_3$ и $P_1 < P_2$.

В предполагаемой методической работе рассмотрен третий вариант, когда растворы движутся под давлением, величина которого меньше всестороннего (геостатического) сжатия пород. Экспериментируемая фильтрационная модель имеет место в природных условиях. Следовательно, породы, как правило, находятся под более вы-

соким давлением, чем поровые растворы. Поровый раствор может просачиваться через породы только в ту сторону, где давление будет непрерывно уменьшаться.

В связи с выбранной моделью фильтрации геостатическое давление на $25 \cdot 10^5$ Па больше давления фильтрующего раствора. Эксперимент ведется непрерывно до конца измерения данного параметра при всех возможных вариантах температур; время измерения при одном заданном параметре — 5 ч. Так, если температурная зависимость определяется при температуре 20, 50, 100, ..., 400 °С, то эксперимент длится более 45 ч.

Фильтрат, прошедший через породу, подвергается физико-химическому анализу (определение рН, Eh, химического состава раствора), по количеству раствора вычисляется проницаемость породы. Результаты эксперимента позволяют анализировать изменения исходного раствора, физико-механических и петрохимических свойств.

Таким образом, комплекс моделирующего эксперимента направлен на определение условий, влияющих на фильтрационные свойства горных пород в генетической схеме уранового оруденения.

В пределах исследуемого месторождения преимущественно развиты гнейсы, граниты и мигматиты, которые в отдельных зонах метасоматически изменены и преобразованы в крупно-, средне- и мелкозернистые альбититы. Характерно наличие зон дробления пород с образованием катаклазитов, милонитов и мелкой трещиноватости. Урановое оруденение в основном локализуется в апогранитовых альбититах, резко преобладающих над апогнейсовыми разновидностями, хотя последние характеризуются более высокой степенью осаждения, о чем свидетельствуют геологические данные и результаты экспериментальных работ. Значения упругих констант двух основных разновидностей исходных пород — гранитов и гнейсов — показывают, что граниты значительно (20—30 %) уступают гнейсам по упругости и прочностным свойствам. Низкие значения упругих констант в гранитах свидетельствуют о том, что они более хрупкие, чем гнейсы. Такая же зависимость отмечается и между апогранитовыми и апогнейсовыми альбититами, т. е. метасоматиты, развитые по гранитам, — более хрупкие образования, чем метасоматиты, развитые по гнейсам. Это, вероятно, отразилось на развитии предрудного катаклаза, пористости, проницаемости, а следовательно, и возможности локализации оруденения.

Об условиях переноса и отложения рудного вещества и направленности метасоматического процесса можно судить по изменениям пористости и проницаемости горных пород (табл. 7). Результаты определений плотности, объемной доли, общей и открытой пористости пород месторождений и рудопроявлений указывают на качественные изменения физических свойств, что обусловлено метасоматическим процессом. Установлены связь между повышением интенсивности проявления метасоматоза и увеличением фильтрации (рис. 96), а также сходство изменений фильтрационных свойств во всех зонах, что свидетельствует о широком развитии процесса.

Результаты сопоставления характера метасоматического изменения пород (постепенные переходы от неизменных пород к альби-

Характеристика физических свойств пород

Порода	Средний радиус пор, мкм	Удельная поверхность, см ² /см ³	Пористость, %		Проницаемость $\mu \cdot 10^{-2}$, мкм ²
			общая	открытая	
Гранит	0,026	2400	1,09	0,26	0,82
Альбитит апогранитовый: безрудный рудный	0,048	1900	1,61	0,34	4,8
	—	2500	1,85	0,32	6
Альбитит апогнейсовый: безрудный рудный	0,038	2200	1,32	0,24	2
	—	2275	1,45	0,28	3,5
Бластомилониты: по граниту по гнейсу	—	3630	0,90	—	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	—	2500	0,40	—	$5 \cdot 10^{-2}$
Гнейс	0,010	4200	0,77	0,16	$7 \cdot 10^{-2}$

титам) и типа отложения нерудных компонентов и рудного вещества (прожилки и вкрапленность), существовавших в природе, с экспериментальными данными позволяют предполагать, что движение растворов и отложение рудного вещества происходило следующими путями: а) фильтрацией по микро- и ультратрещинам и поровым каналам; б) фильтрацией по открытым трещинам в зоне разломов; в) диффузионным путем. Сочетание мелкой трещиноватости, катаклаза и зон метасоматоза, обусловивших повышенную проницаемость пород, а также наличие в них темноцветных минералов, способствующих развитию обменных реакций между породой и раствором, создают оптимальные условия для движения растворов и отложения рудного вещества.

К одному из основных факторов, определяющих фильтрацию и локализацию оруденения, относится изменение термодинамических параметров. От температуры и давления зависят все главные физические свойства флюидов и пород. Интенсивность теплообмена в поровых системах находится в прямой зависимости от теплопроводности горных пород. Проницаемость гранитов и гнейсов, как показали проведенные исследования, увеличивается в два раза при повышении температуры от 20 до 300 °С, проницаемость безрудных метасоматитов возрастает в этом интервале температур в три-четыре раза, а рудных альбититов — примерно в два раза. Проницаемость уменьшается за счет заполнения порового пространства рудным материалом. Дав-

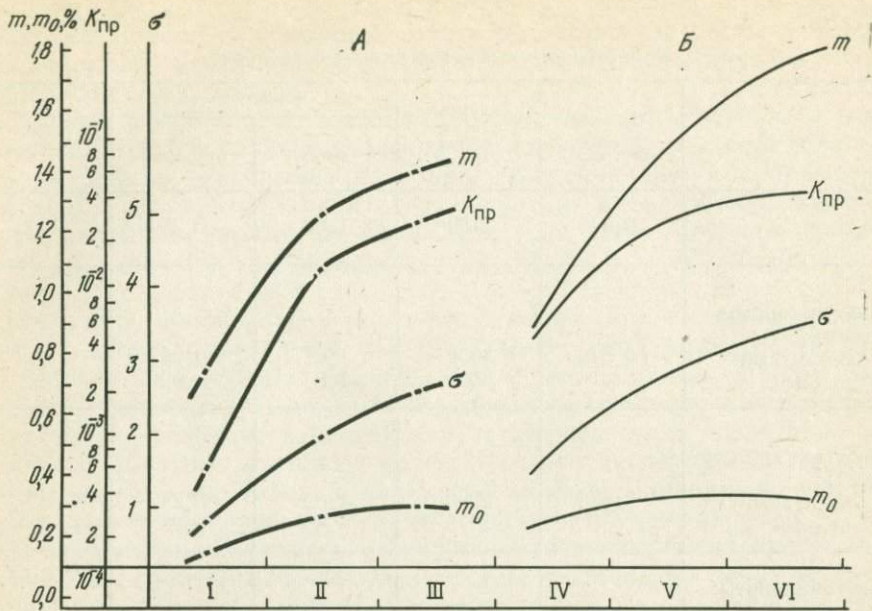


Рис. 96. Соотношение проницаемости ($K_{пр}$), общей пористости (m), открытой пористости (m_0) и степени катаклаза пород (σ) в гнейсах (А) и гранитах (Б) при альбитизации

Породы: I — гнейс, II — апогнейсовый альбитит безрудный, III — апогнейсовый альбитит рудный, IV — гранит, V — апогранитовый альбитит безрудный, VI — апогранитовый альбитит рудный

ление, испытываемое породами при метаморфизме, изменяется в широких пределах и зависит от глубины их залегания. Однако прямого соотношения между давлением на минералы и давлением на раствор не обнаружено. Определение пористости и проницаемости метасоматических пород, отобранных по двум параллельным профилям, пересекающим рудную и безрудную зоны вкрест простириания пород до глубины 900 м, позволило сделать ряд выводов.

1. Породы, залегающие на значительных глубинах, могут иметь большую пористость и проницаемость, чем аналогичные породы, залегающие в верхней части разреза.

2. Участки с высокой проницаемостью и структурой фильтрации приурочены преимущественно к тектоно-метасоматическим зонам, с которыми связано урановое оруденение.

3. Зоны высокой проницаемости служили путями движения растворов; характер изменения проницаемости в них определяет направление движения растворов и места локализации оруденения.

Результаты изучения влияния геостатического давления на проницаемость, а следовательно, и на скорость фильтрации показывают, что проницаемость пород с увеличением всестороннего сжатия при постоянных значениях флюидного давления уменьшается. Исследуя влияние сжатия горных пород при различных давлениях флюида, можно сделать вывод, что геостатическое давление раствора не изменяется, но сама порода уплотняется. Происходит сужение или полное

закрытие поровых или межзерновых каналов, из-за чего фильтрация растворов затухает и начинается диффузия. Можно выделить два поля движения растворов: поле 1 — при $K_{пр} > 4 \cdot 10^{-4}$ мкм² (поле свободного движения растворов), поле 2 — при $K_{пр} < 4 \cdot 10^{-4}$ мкм². Поле 2 можно рассматривать как благоприятное для процессов минерало- и рудообразования. С повышением всестороннего давления проницаемость уменьшается. Границу раздела этих полей следует рассматривать как структурный экран, который может способствовать отложению рудных компонентов.

Наличие структур фильтрации, возникших за счет высокопроницаемых пород в зонах разуплотнения, — основополагающий фактор возможного развития процессов рудообразования. Повышение геостатического давления на участках складкообразования, в моноклинальных пережимах, а также при дислокационных перемещениях может приводить к возникновению структурных экранов и геохимических подвижных барьеров, благоприятных для рудолокализации.

22. МЕТОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РУДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД И РУД

Цвет осадочных пород, свидетельствующий о геохимических условиях их образования, часто используют в качестве одного из поисковых признаков [9, 30]. Собственно осадочные месторождения урана, формирующиеся на стадии седименто- и диагенеза вмещающих пород, обычно приурочены к слоям с характерной «восстановительной» окраской — серой, зеленой различных оттенков. Породы с красной, желтой и бурой окраской, характеризующей резко окислительные условия породообразования, обычно не содержат повышенных концентраций урана.

Для месторождений эпигенетических — наложенных, приуроченных к гидрохимически измененным осадочным толщам, — изучение окраски вмещающих пород представляет не меньший интерес. Рудные залежи такого типа нередко локализуются в зоне изменения окраски пород рудоносного горизонта.

Фотометрический метод исследования цвета осадочных пород осуществляется с помощью специального прибора — фотометра ФМ [9, 22]. Оптическая схема прибора обеспечивает совмещение в поле зрения окуляра световых потоков от эталонной баритовой пластинки и от исследуемого образца. В соответствии с этим поле зрения разделено на две части.

В приборе имеются два набора светофильтров — *М* и *К*. Первый из них, хотя и обладает более дробными значениями интервалов волн, но из-за высокой плотности (меньшей прозрачности) светофильтров неудобен в работе. Этот набор может быть использован при детальном фотометрическом анализе отдельных образцов. Для массовых определений следует применять вполне достаточный по точности набор *К*, состоящий из трех светофильтров. Каждый из наборов охватывает почти весь интервал длин волн видимой части спектра.

Для характеристики цвета исследуемого образца изучают его отражение при каждом светофильтре, сравнивая с отражением белой

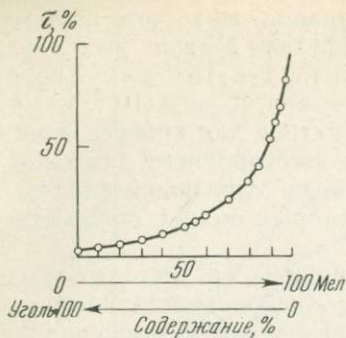


Рис. 97. Кривая отражения искусственных смесей уголь—мел

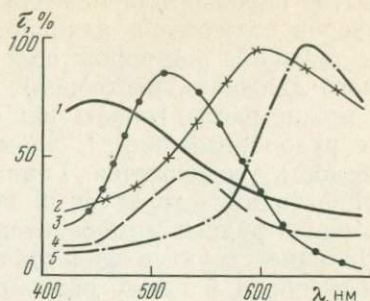


Рис. 98. Спектры отражения различных пигментов.

1 — прусская синяя; 2 — желтый кадмий;
3 — зеленая изумрудная; 4 — окись хрома;
5 — киноварь

баритовой пластинки, которая служит эталоном абсолютно белого цвета. Так как исследуемые образцы во всех случаях имеют меньшее отражение, чем эталон, то диафрагму, расположенную над объективом, направленным на эталон, прикрывают, а диафрагму над пробой оставляют полностью открытой. Добившись одинакового освещения двух половин поля зрения, фиксируют положение барабана диафрагмы эталона и берут соответствующий отсчет по шкале, который при данном светофильтре характеризует отражение образца τ , выраженное в процентах. Эта величина представляет собой отношение величины светового потока, отраженного от поверхности исследуемого образца, к величине полного светового потока падающего на него света. Она всегда будет меньше единицы, так как часть светового потока поглощается образцом. Лишь для эталонной пластинки, условно принятой за абсолютно белое тело, $\tau = 1$; для абсолютно черного тела $\tau = 0$, для серых тел, не окрашенных в какой-либо цвет (ахроматических), величина τ будет постоянной при наблюдении со всем набором светофильтров.

Не следует, однако, считать, что определенный уровень τ , соответствующий, например, 30 % черного и 70 % белого цвета в данном образце, отвечает такому же соотношению в нем компонентов, определяющих белую и черную окраску. Изучение с помощью фотометра ФМ искусственных смесей, приготовленных из порошков угля и мела в разнообразных объемных пропорциях, показало, что изменение их отражения находится не в прямой зависимости от количественного соотношения составляющих компонентов (рис. 97).

Так, например, отражение смеси из девяти объемных частей угля и одной части мела (левая часть кривой) всего лишь на 1 % выше, чем у чистого угля, а смеси, состоящей из равных частей угля и мела, лишь на 10 % выше. Однако прибавка к девяти частям мела одной части угля снижает отражение смеси сразу на 45 % (правая часть кривой). Таким образом, уголь и мел как единственные носители черного и белого цвета в данной смеси далеко неравноценны.

Как известно [9, 22], сравнительно малые количества любых хро-

мофоров, в том числе органического вещества, окислов железа, марганца и др., внесенные в породы белого цвета (известняки, мраморы, доломиты, кварцевые пески, песчаники, кварциты и пр.), нередко придают им весьма разнообразную и яркую окраску. Учитывая методическую сторону фотометрирования, необходимо отметить, что чувствительность прибора при работе с образцами светлых тонов значительно выше, чем с темными.

Для хроматических тел, окрашенных в различные цвета, отражение изменяется при различных светофильтрах и поэтому на графике оно выражено кривой с максимумами (рис. 98). При наличии тела с хроматической окраской ордината, соответствующая самой низкой точке его кривой отражения, согласно Оствальду [22], характеризует так называемую «светлоту» тела — процентное содержание белого в окраске ω (от нем. слова weiss — белый). Разность между максимальным и минимальным значениями, обусловленная степенью отклонения кривой от горизонтальной линии, принимается за количество цветного v (от нем. слова voll — полный, полноцветный). Наконец, отрезок ординаты от максимума кривой до точки 100 % характеризует количество черного s (от нем. слова schwarz — черный).

Таким образом, окраска породы может быть выражена тремя цифрами, характеризующими содержание белого, цветного и черного соответственно процентным количеством ω , v и s , которые составляют в сумме 100 % ($\omega + v + s = 100\%$). Приведенная формула позволяет в цифровом выражении оценить окраску любой осадочной породы. В этой формуле остается нерасшифрованной лишь цифра, характеризующая собственно цветную хроматическую часть, — v .

Однако по кривым отражения, имеющим четко выраженные максимумы, о преобладающем компоненте цветного можно судить по тому, на какую часть спектра эти максимумы приходятся. При нечетко выраженных максимумах относительное участие тех или иных цветных компонентов можно подсчитать, если хроматическую часть (v) приравнять к 100 %. Тогда разности отсчетов между соседними светофильтрами, выраженные в процентах, будут отвечать соотношению различных компонентов цветного. Существуют и иные методы пересчета фотометрических определений.

Подготовка образцов к фотометрическому анализу и фотометрирование

Цвет осадочной породы может изменяться достаточно резко, в первую очередь от степени влажности, в зависимости от состояния образца (монолит или порошок) и т. д. Различные оттенки породы обусловлены и степенью ее измельчения. Удобно изучать окраску осадочных пород, раздробленных до состояния тонкого порошка. Следует строго придерживаться одной и той же методики подготовки образцов для анализа. Если испытываемый образец только что отобран из обнажения, горной выработки, скважины или находился длительное время в сыром хранилище, то перед анализом его необходимо просушить.

Перед началом работы фотометрическая лампа должна быть установлена таким образом, чтобы обеспечивалось равномерное освещение изучаемого образца и эталонной пластинки. Шкалы на барабанах диафрагмы также следует выверить при помощи сравнительного фотометрирования эталонных пластинок.

Подготовленный порошок породы помещают в специальную формочку, и поверхность его притирают стеклом. Просматривая помещенный на предметном столике фотометра порошок породы последовательно через все светофильтры набора K , получают цифры, характеризующие отражение образца с каждым светофильтром. Для большей точности измерений рекомендуется делать пять или семь отсчетов при каждом светофильтре и брать их среднearифметическое. Результаты фотометрирования заносят в журнал.

Согласно сказанному выше, находят: $\omega = \tau_{\min}$; $\nu = \tau_{\max} - \tau_{\min}$; $S = 100 - \tau_{\max}$.

Использование фотометрического метода

Данные фотометрического изучения карбонатных урансодержащих пород были сопоставлены с вещественным составом этих пород и применены в процессе хроматической съемки.

Карбонатные породы, содержащие урановое оруденение преимущественно в виде черней и смолки, представлены в основном известняками. Из каждого отобранного образца изготавливали порошковую пробу, в которой радиометрическим методом определялось содержание урана, а с помощью фотометра — цветовая характеристика. Поскольку рудовмещающие карбонатные породы различаются лишь оттенками серого цвета, то в данном случае из всей цветовой характеристики целесообразно было использовать только ахроматическую часть.

Для выявления более четкой зависимости между этими двумя показателями их числовые характеристики наносили на график, построенный в прямоугольных координатах (рис. 99, А). Разброс точек оказался довольно значительным, однако общая закономерность — изменение цвета породы с увеличением содержания в них урана — видна достаточно отчетливо.

Чтобы выяснить причину окраски осадочной породы, необходимо, очевидно, установить влияние на ее цвет всех слагающих породу компонентов. В рассматриваемом случае собственная окраска известняков, лишенных примесей, должна быть белой. Окраска карбонатных пород обусловлена разнообразными примесями, входящими в их состав иногда в ничтожных количествах. По-видимому, некоторую роль в появлении серой окраски исследованных пород может играть наличие в них урановых минералов. Однако малая концентрация последних не позволяет отнести их к числу главных хромофоров. Содержание обломочного материала в рассматриваемых породах составляет десятые доли и первые единицы процента, увеличиваясь до 20 % в разностях, наиболее обогащенных обломочными компонентами. В составе последних преобладают кварц и полевые шпаты, которые ввиду светлой окраски не оказывают заметного влияния на цвет вмещаю-

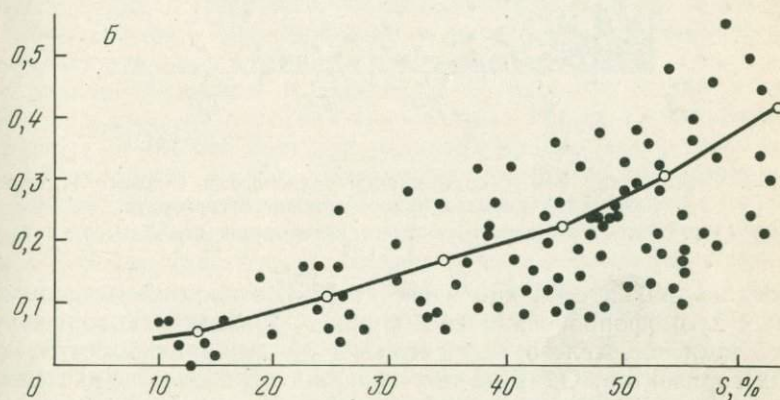
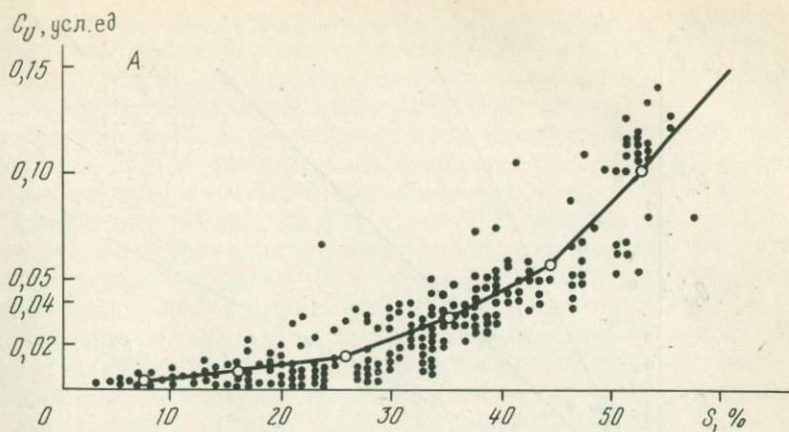


Рис. 99. Отражение пород (S) с различным содержанием урана (A) и органического углерода (B)

щих пород. Темноцветные минералы — роговые обманки, пироксены, а также аксессуарные (циркон, гранат, турмалин, ставролит, рутил и др.) обычно присутствуют в ничтожных количествах и их роль в изменении цвета данных пород также весьма незначительна.

При поисках других хромофоров, обуславливающих окраску ураноносных пород, было обращено внимание на органическое вещество и минералы железа. Изменение окраски карбонатных пород в зависимости от содержания в них органического вещества было изучено в пределах тех же рудоносных горизонтов (см. рис. 99, B). Количество органического углерода в породах изменяется от 0 до 0,63 %, а темноцветность S — от 10 до 70 %. Окраска пород меняется от светло-серой, почти белой, до серой и темно-серой. Значительный разброс точек на графике свидетельствует о том, что в данном случае органическое вещество служит не единственным хромофором, обуславливающим цвет породы, хотя общая закономерность — потемнение пород с увеличением содержания в них органического углерода — выступает достаточно отчетливо.

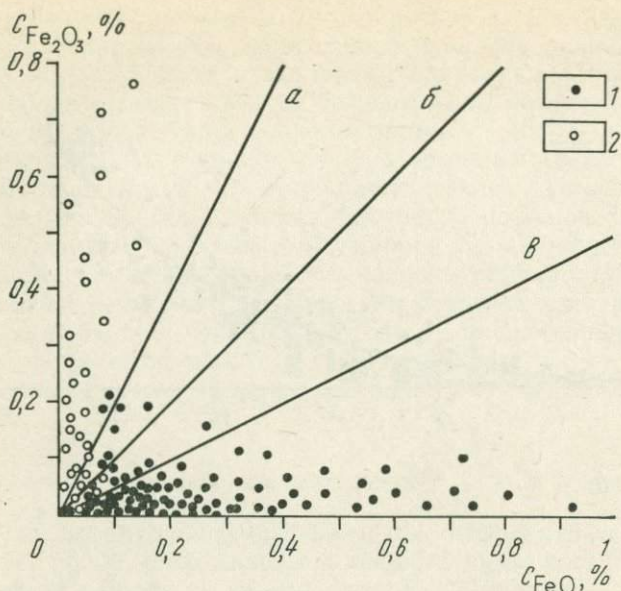


Рис. 100. Соотношение между содержанием закисного и окисного железа в карбонатных породах рудосодержащего горизонта.
 Образцы: 1 — рудные; 2 — безрудные; отношение концентрации Fe_2O_3/FeO : а — 2:1, б — 1:1, в — 1:2

Соединения железа, как известно [22], относятся к числу весьма важных хромофоров осадочных пород. Образцы, в которых определялось закисное железо, были взяты с двух различных стратиграфических горизонтов. Один из них содержит урановое оруденение преимущественно в виде урановых черней и смолки, другой лишен всяких признаков урановой минерализации. Образцы из рудосодержащей пачки карбонатных пород имеют преимущественно серый цвет разных оттенков; образцы из безрудной пачки характеризуются светло-желтым, светло-розовым и желтовато-розовым цветом.

Столь существенное различие в окраске рудосодержащих и безрудных образцов, обусловленное соотношением в них закисного и окисного железа, четко отразилось на диаграмме (рис. 100), построенной по типу диаграммы Томлинсона [22]. В образцах, располагающихся сверху вниз вдоль вертикальной оси графика, наблюдается постепенное изменение цвета от розового, желтовато-розового до светло-желтого. В образцах, тяготеющих к горизонтальной оси графика, содержание закисного железа преобладает и варьирует от 0,02 до 0,92 %; окраска изменяется также постепенно, но в ахроматических тонах — от светло- до темно-серой. Рудные образцы на этом графике четко отделяются от безрудных и сосредоточены вдоль горизонтальной оси, что указывает на резкое преобладание в них закисного железа над окисным.

Приведенные выше данные показывают, что темные тона окраски ураносодержащих карбонатных пород связаны с наличием нескольких компонентов, среди которых главные — органическое вещество и

закисные формы соединений железа. Эти компоненты свидетельствуют о восстановительной геохимической обстановке в осадках и сформировавшихся породах, что подчеркивает тесную связь уранового рудообразования с восстановительными условиями.

Интересные данные, свидетельствующие о большом значении цвета осадочных пород как поискового признака экзогенных месторождений урана, приуроченных к обломочным породам, приведены в работах американских геологов [9]. По керну в пределах перспективной на уран рудоносной провинции ими была подсчитана суммарная мощность пород серой окраски, благоприятных для рудообразования, и красноцветных — неблагоприятных для рудонакопления. Были построены цветовые карты в изолиниях окраски, отражающие особенности распространения сероцветных отложений среди толщи красноцветных образований. На одной из таких карт четко виден участок сероцветных пород, ограниченный изолиниями 100 (100 % сероцветных пород к общей мощности толщи). Изолинии 75, 50 и 25 указывают на постепенное выклинивание сероцветных песчаников и увеличение относительной мощности красноцветов.

Все рудные скважины и скважины с урановой минерализацией приурочены к участку перехода сероцветных пород в красноцветные. Вместе с тем обширные площади развития красно- и сероцветных отложений полностью лишены признаков уранового рудопроявления. Этим авторы иллюстрируют поисковое значение окраски рудовмещающих пород для собственно эпигенетических месторождений, связанных с зонами пластового окисления, что хорошо известно и советским геологам, знакомым с месторождениями данного типа. Повышенные концентрации урана приурочены обычно к зоне изменения цвета вмещающих пород. Прослеживание этой зоны, как указывают американские исследователи, позволило обнаружить несколько новых проявлений урановой минерализации в обнажениях и на участках, вскрытых горными выработками.

23. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ЕГО ЭЛЕМЕНТОВ-СПУТНИКОВ В ПОРОДАХ И РУДАХ

В последнее десятилетие в аналитической химии стали широко применяться физические и физико-химические методы анализа, в значительной степени заменяющие классические химические методы. Это в полной мере относится к аналитической химии урана, его элементов-спутников, а также к методам изучения химических особенностей пород и руд.

Вместе с тем, в ряде случаев химические методы являются незаменимыми или имеют те или иные преимущества перед другими методами. Некоторые из них рассмотрены в данном разделе.

Все химические методы определения урана основаны на предварительном переводе его из породы в раствор. Для этого используются различные реактивы и способы разложения: от плавиковой и других кислот — реагентов, полностью разрушающих силикатную основу породы, до разбавленных кислот и содовых растворов, разрушающих лишь ее незначительную часть.

В соответствии с этим все химические методы могут быть разделены на две основные группы: 1) методы определения валового урана, 2) методы определения урана разной степени подвижности.

Для количественного определения урана в горных породах и минералах в зависимости от его содержания применяются объемные, люминесцентные и фотометрические методы, описанные в работах В. К. Маркова, А. И. Пономарева и др. Современные методы определения урана в различных геологических объектах с указанием оптимальной области применения каждого из них приведены в работах Е. И. Железновой, Л. И. Земцовой и др.

Определение урана в рудах и минералах при содержании 0,0*n*—10*n* % может быть проведено гидросульфитным объемным методом, разработанным П. А. Волковым в 50-х годах. Метод основан на перевождении шестивалентного урана в фосфат четырехвалентного (с помощью гидросульфита натрия) и титровании последнего ванадатом аммония.

В магматических и метаморфических породах часть урана входит в состав аксессуарных минералов (циркон, сфен и другие) и для его извлечения требуется полное разрушение кристаллической решетки. Поэтому при анализе этих пород применяется смесь концентрированных кислот с перекисью водорода или сплавление с содой. Большинство же урановых минералов легко растворяются в концентрированных кислотах, и их разложение не представляет трудностей.

Определение околоскарповых содержаний урана (0,00*n*—0,000*n* %) в породах осуществляется люминесцентным методом, который основан на способности урана (VI) в сплаве с фтористым натрием люминесцировать в ультрафиолетовом свете.

Экспресс-метод основан на разложении пробы соляной кислотой и перекисью водорода. Относительная ошибка составляет 20—30 %. Данный метод применим в том случае, когда уран не входит в состав аксессуарий. В ходе анализа необходимо освободиться от железа, марганца, следов тяжелых металлов, являющихся сильными гасителями люминесценции.

Иногда для определения урана используют арсеназо-III. В сильно кислой среде ($4 = 6N \text{ HCl}$) арсеназо-III образует с ураном (IV) окращенное соединение. Метод позволяет определять уран в количестве от $n \cdot 10^{-4}$ % и выше. Чувствительность этого метода значительно ниже люминесцентного.

Определение «подвижного» урана. Понятие о подвижном уране было сформулировано А. И. Перельманом в конце 40-х годов [13], и в дальнейшем получило широкое распространение при характеристике как изверженных и метаморфических, так и осадочных пород и руд. Имеется в виду легко извлекаемая форма урана, которая может быть мобилизована в ходе природных процессов. В связи с этим определение подвижного урана приобретает большое значение при выяснении источника рудного вещества и изучении ореолов рассеяния урановых месторождений.

Понятие «подвижный» уран, как правило, не связывается с вполне определенной формой его нахождения, или во всяком случае методика определения «подвижного» урана не позволяет решать такую за-

дачу. Однако применение для извлечения «подвижного» урана реагентов, имитирующих природные растворы, позволяет получить информацию, полезную для генетических выводов. По степени подвижности различают несколько форм: наиболее подвижный уран извлекается водной вытяжкой, менее подвижные формы — слабо кислотными и щелочными вытяжками. Ближе всего имитирует природный процесс выщелачивания урана применение содовых и слабо кислотных вытяжек.

В содовых кислородных водах шестивалентный уран образует легко растворимые комплексы. Поэтому 2—5 %-ная содовая вытяжка с добавлением перекиси водорода позволяет извлекать из пород следующие формы урана: урановые минералы, содержащие уранил-группу, или четырехвалентный уран, легко окисляющийся до шестивалентного (урановые черни, карбонаты, фосфаты и др.), адсорбированный уран. Выщелачивание урана из горных пород 2 %-ным содовым раствором показывает, что содержание подвижного урана варьирует от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$.

Максимальное количество подвижного урана содовыми вытяжками извлекается из минералов зоны окисления, в которой рудовещающие породы и руды подготовлены к поверхностной водной миграции всем ходом природного процесса. Низкий процент выщелачивания урана наблюдается из акцессорных минералов, в которых уран содержится в виде изоморфной примеси. Из циртолита, циркона и сфена выщелачивается содовой вытяжкой от 0,9 до 5,9 % общего количества урана.

При извлечении урана содовыми вытяжками применяется следующий порядок работы: навеска (0,2—0,5 г) обрабатывается раствором 2 %-ной соды с добавлением нескольких капель пергидроля и кипятится в течение 30 мин. После охлаждения раствор фильтруют, осадок промывают 1 %-ной Na_2CO_3 . В фильтрате, подкисленном HCl (1:1), после удаления CO_2 кипячением определяется уран путем сорбции его на алюмо-калиевых квасцах при $\text{pH} \sim 6,5$. Осадок сжигается и смешивается с фторидом натрия. Определение заканчивается перлово-люминесцентным методом (метод Н. Х. Айдиньян).

Для извлечения из пород подвижного урана Л. В. Таусон использовал 5 %-ный раствор углекислого аммония. По его данным, из биотита выщелачивается около 8 % урана, из циркона — 2 %, ортита и сфена — около 10 %; это показывает, что основная часть урана в этих минералах находится в трудно извлекаемой форме.

Перевод в раствор подвижного урана может производиться с помощью 2—5 %-ной HCl . Кислота такой концентрации растворяет карбонаты, способствует извлечению обменных оснований и, как правило, не затрагивает силикатную основу породы. Кислые воды не характерны для экзогенных урановых месторождений и поэтому использование соляно-кислой вытяжки не получило значительного распространения.

Водная вытяжка применяется для определения содержания в породах легко растворимых солей и приготавливается при соотношении твердой и жидкой фазы 1:10.

Показано, что в солончаках бессточных впадин аномалии урана,

молибдена и селена связаны с их повышенным содержанием в коренных породах.

Определение элементов-спутников урана. 1. Молибден является не только элементом-спутником урана в эндо- и экзогенных месторождениях. В экзогенных месторождениях молибден наиболее характерен для рудных залежей, связанных с зонами пластового окисления, где в ряде случаев формируются молибденовые рудные тела, занимающие закономерное положение в эпигенетической зональности. Молибден характерен и для многих ураноносных углей. Так же, как и уран, молибден участвует в испарительной концентрации: в аридных районах образуются вторичные молибденовые аномалии. Определение содержания молибдена в урановых рудах представляет не только научный интерес при выяснении генезиса месторождений, но в ряде случаев имеет практическое, поисковое значение.

Кларк молибдена в земной коре $1,1 \cdot 10^{-4} \%$. В урановых рудах его содержание обычно не превышает $0,1 \%$. Таким образом, практически при определении молибдена приходится иметь дело с количествами от $0,1 \%$ до $n \cdot 10^{-5} \%$. Анализ молибдена в породах и рудах проводится по окрашенному роданидному комплексу после его извлечения в раствор. В зависимости от содержания молибдена образуется оранжево-красное окрашивание раствора различной интенсивности. Чувствительность реакции можно повысить, применив экстракцию роданидного комплекса в органический слой.

Химические методы фазового анализа — определение форм нахождения молибдена разной подвижности — применяются значительно реже, чем определение подвижного урана.

2. Селен. Парагенезис селена и урана характерен для многих экзогенных урановых месторождений. В некоторых из них существуют селен-урановые или самостоятельные селеновые руды. Наиболее детально изучены месторождения, связанные с зонами пластового окисления, в которых селеновое оруденение занимает закономерное место в рудоконтролирующей эпигенетической зональности [45].

Определение селена преследует различные задачи: селен используется как поисковый признак на урановое оруденение и как элемент-спутник, который может иметь промышленное значение.

Существует простой качественный метод, позволяющий устанавливать наличие селена при полевых работах (селенометрия). Он основан на возгонах селена в закрытой трубке. Метод возгонов достаточно чувствителен. При отсутствии серы чувствительность определения селена составляет $0,00n \%$.

Количественный анализ концентраций селена связан с трудностями, обусловленными его низким кларком ($5 \cdot 10^{-6} \%$) и невозможностью определять селен обычным спектральным методом. Поэтому роль химических методов в данном случае велика. В урановых и селен-урановых рудах содержание селена достигает $0,1 \%$. Известны породы, относительно обогащенные селеном: некоторые эффузивы, углистые породы, глины с высоким содержанием органического вещества и др. Методика флуориметрического определения селена основана на реакции селенит-иона с 2,3-диаминонафталином. Образую-

щееся при этом соединении — пиазоселенол — экстрагируется в органический слой. Этот метод позволяет определять содержание селена от $0,1n$ до $n \cdot 10^{-6} \%$.

3. Фосфор. Наиболее высокие концентрации фосфора присущи ураноносным фосфоритам (до 30 %). Фосфор также весьма характерен для месторождений, в которых уран аккумулируется в костных остатках рыб. Поэтому определение фосфора при изучении экзогенных урановых месторождений представляет большой интерес. Следует учитывать, что чувствительность спектрального анализа на фосфор низкая, поэтому значение химических методов определения этого элемента возрастает.

Кларк фосфора в литосфере $9,3 \cdot 10^{-2} \%$ и, таким образом, при анализе пород и руд приходится иметь дело с содержанием фосфора от $10 \cdot n \%$ до $0,00n \%$. Фосфор определяют фотометрическим методом по окраске синего гетерополисоединения, образующегося при восстановлении фосфорно-молибденовой кислоты. Метод основан на способности фосфат- и молибдат-ионов в кислых растворах образовывать фосфорно-молибденовую кислоту желтого цвета. В качестве восстановителя используют хлорид олова или гидразинсульфат [21]. В случае больших содержаний фосфора наиболее точным является метод его определения путем перевода фосфора в пирофосфат магния.

4. Ванадий. Определение ванадия необходимо при выяснении парагенной ассоциации элементов и в тех случаях, когда ванадий имеет практическое значение, являясь элементом-спутником урана. Ряд экзогенных месторождений разрабатывается не только на уран, но и на ванадий.

Кларк ванадия в земной коре $9 \cdot 10^{-3} \%$, в основных породах $2 \times 10^{-2} \%$, в кислых $4 \cdot 10^{-3} \%$. Известны концентрации ванадия в черных углеродистых сланцах палеозоя, в некоторых бокситах и других породах, в которых содержание этого элемента поднимается до $0,0n \%$. В уран-ванадиевых рудах содержание ванадия может достигать $n \%$. Таким образом, при химическом анализе исследователь имеет дело с концентрациями ванадия от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \%$.

Химическое определение ванадия в породах и рудах основано на образовании ванадат-ионом окрашенных растворов. При взаимодействии ванадия с вольфрамом и фосфатом в кислой среде образуется фосфоровольфрамованадиевая кислота желтого цвета. В основе другого — ферродипиридинового метода лежит окислительно-восстановительная реакция между четырехвалентным ванадием и трехвалентным железом. Образующееся двухвалентное железо дает с α, α' -дипиридилом растворимое комплексное соединение, окрашенное в красный цвет. Окраска легко различима при содержании $0,01$ мг Fe в 100 мл раствора, что соответствует $0,016$ мг V_2O_5 .

5. Рений — один из наиболее редких элементов земной коры. Его кларк в литосфере $7 \cdot 10^{-8} \%$. Открытие рения в урановых рудах, а также в рудах типа медистых песчаников и сланцев повысило интерес к этому элементу. Рений в основном находится в неминеральной форме. В углях и ураноносных песчаниках содержание рения может превышать его кларк в несколько тысяч раз. Отмечается, что в

этих породах более четкая корреляция существует между рением и ураном, чем рением и молибденом.

Все возрастающее применение рения в технике (в электронной, радиотехнической, электровакуумной промышленности и др.) делает необходимым изучение особенностей его распределения и концентрации в урановых месторождениях. Большое значение для решения этой проблемы может иметь нейтронно-активационный анализ. Среди химических методов наибольшее распространение получил каталитический метод Н. С. Полуэктова — А. Д. Миллера. Определение рения основано на каталитическом действии его соединений при восстановлении теллурата хлоридом олова. Количество восстановленного теллура пропорционально концентрации рения. Этим методом можно определить от 0,001 мг/т до 0,1 мг/т рения с точностью 10—20 %.

24. МЕТОДЫ ПЕРЕСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Изучение рудовмещающих толщ в целях выявления в них повышенных концентраций урана предусматривает одновременно и обширный комплекс аналитических исследований. Последний включает выполнение различных химических анализов.

Для значительной группы экзогенных месторождений урана рудные концентрации целиком или частично приурочены к цементирующей части породы. Именно она прежде всего характеризует ту среду осадко- и породообразования, при которой на различных стадиях формирования пород создавались рудные концентрации. Цементирующая часть осадочных пород чаще всего представлена разнообразными карбонатами (кальцит, доломит, реже сидерит), сульфатами (гипс или ангидрит, гораздо реже барит, целестин), сульфидами железа (пирит, марказит, мельниковит), окислами и гидратами окиси железа (лимонит, гётит, гидрогётит), фосфатами (фосфорит, значительно реже виванит) и другими минеральными образованиями.

При сокращенном или специализированном анализе урансодержащих пород в комплекс химико-аналитических определений включаются следующие компоненты: U, CaO, MgO, FeO, Fe₂O₃, CO₂, SO₃, S (сульфидная), P₂O₅, потери при прокаливании (п. п. п.). Определяют также минеральный нерастворимый остаток в 2,5 или 10 %-ной HCl, который затем исследуется под микроскопом. Иногда список анализируемых компонентов расширяется за счет определения Mn, Ba, Sr и других элементов. При силикатном химическом анализе всей породы, а не только цементирующей ее части устанавливаются также содержания кремнезема (SiO₂), щелочей (K₂O, Na₂O), окиси алюминия и титана (Al₂O₃, TiO₂), уровень концентрации которых предварительно выясняют с помощью полуколичественного спектрального анализа.

Не всегда результаты химических исследований осадочных пород в полной мере осмысливаются и используются при различных генетических построениях. Именно это обстоятельство и побудило авторов рассмотреть некоторые вопросы, относящиеся к обработке аналитических данных и их геологической интерпретации.

Коэффициенты для пересчетов результатов химического анализа на минеральные компоненты осадочных горных пород

№ п/п	Исходные компоненты (в скобках соответствующие им коэффициенты*)			Рассчитываемый компонент	Коэффициент соединения
	первый	второй	третий		
1	CaO	CO ₂ (0,785)	—	Кальцит CaCO ₃	1,785
2	CO ₂	CaO(1,274)	—	"	2,274
3	MgO	CO ₂ (1,092)	—	Магнезит MgCO ₃	2,092
4	CO ₂	MgO(0,916)	—	"	1,916
5	MgCO ₃	CaCO ₃ (1,187)	—	Доломит CaMg(CO ₃) ₂	2,187
6	CaCO ₃	MgCO ₃ (0,842)	—	"	1,842
7	MgO	CO ₂ (2,182)	CaO(1,391)	"	4,573
8	CaO	CO ₂ (1,569)	MgO(0,719)	"	3,288
9	FeO	CO ₂ (0,612)	—	Сидерит FeCO ₃	1,612
10	CO ₂	Fe ₂ O ₃ (1,815)	—	"	2,633
11	Fe ₂ O ₃	CO ₂ (0,551)	—	"	1,451
12	SO ₃	CaO(0,700)	—	Ангидрит CaSO ₄	1,700
13	CaO	SO ₃ (1,428)	—	"	2,428
14	SO ₃	CaO(0,700)	2H ₂ O(0,450)	Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O	2,150
15	CaO	SO ₃ (1,428)	2H ₂ O(0,642)	"	3,070
16	BaO	SO ₃ (0,522)	—	Барит BaSO ₄	1,522
17	SO ₃	BaO(1,916)	—	"	2,916
18	SrO	SO ₃ (0,773)	—	Целестин SrSO ₄	1,773
19	SO ₃	SrO(1,294)	—	"	2,294
20	S	FeO(1,1205)	—	Пирит FeS ₂	1,871
21	S	Fe ₂ O ₃ (1,245)	—	"	1,871
22	FeO	S(0,8294)	—	"	1,6696
23	Fe ₂ O ₃	S(0,803)	—	"	1,502
24	Cu ₂ S	FeO(0,502)	S ₂ (0,448)	Халькопирит CuFe ₂	1,283
25	Cu ₂ O	S(0,224)	—	Халькозин Cu ₂ S	1,112
26	PbO	S(0,144)	—	Галенит PbS	1,072
27	ZnO	S(0,394)	—	Сфалерит ZnS	1,197
28	Fe ₂ O ₃	H ₂ O(0,169)	—	Лимонит 2Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	1,169
29	P ₂ O ₅	CaO(1,314)	F ₂ (0,089)	Апатит 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaF ₂	2,368
30	CaO	P ₂ O ₅ (0,760)	F ₂ (0,068)	"	1,799
31	F ₂	CaO(1,476)	—	Ратовкит (флюорит) CaF ₂	2,055
32	CaO	F ₂ (0,678)	—	"	1,392
33	Доломит CaMg(CO ₃) ₂	—	—	Компоненты: CaO	0,3041
				MgO	0,2187
				CO ₂	0,4772

* Коэффициент первого компонента принят равным 1.

При пересчете анализов на наиболее вероятный химико-минералогический состав цементирующей части можно воспользоваться табл. 8, где приведены коэффициенты, вычисленные по молекулярным соотношениям компонентов [21].

Следует подчеркнуть, что достоверность пересчета должна постоянно контролироваться микроскопическим изучением шлифов и аншлифов тех же пород. Последовательности пересчета определяется, как правило, степенью распространенности минеральных образований, слагающих цемент или составляющих основную массу осадочных пород. Учитываются вероятные связи катионных и анионных групп в этих минералах.

Если при петрографическом изучении шлифов выясняется, что цементирующая часть пород сложена кальцитом или последний преобладает среди других составных частей цемента, то CaO и CO_2 прежде всего связываются в карбонат кальция (CaCO_3). Содержание последнего определяется с помощью коэффициента 0,785 по количеству CaO , принятого за единицу, либо с учетом коэффициента 1,274, если за единицу принято содержание CO_2 , см. табл. 8 (№ 1, 2), т. е. $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 (1 + 0,785 = 1,785)$ или иначе $\% \text{CaO} \times 1,785 = \% \text{CaCO}_3$, $\% \text{CO}_2 \times 1,274 = \% \text{CaCO}_3$.

Аналогичным образом выполняют пересчеты всех других компонентов на соответствующие им минеральные образования. В чистых разностях известняков и при отсутствии в цементирующей части породы каких-либо иных карбонатов имеет место полное соответствие молекулярных соотношений CaO и CO_2 . Однако довольно часто известняки или цементирующая карбонатная часть обломочных пород содержат различное количество магнезиальной примеси. В этом случае остаток CO_2 после пересчета на CaCO_3 следует связывать с MgO и MgCO_3 . В карбонатных породах, обогащенных глинистым материалом, в мергелях различного состава, а также в глинах и алевролитах с карбонатным цементом, после такого пересчета в избытке обычно остается MgO . Этот магний по всей вероятности высвобождается из силикатной части осадка в процессе диагенетического или более позднего формирования различных глинистых минералов.

Если карбонатная часть породы представлена главным образом доломитом, что обычно отчетливо подтверждают микрохимические реакции с азотнокислым серебром и хромовокислым калием или треххлорным железом в открытых шлифах, то пересчет данных химического анализа ведется прежде всего на содержание доломита. При этом MgCO_3 связывается с CaCO_3 в $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, а избыток CaCO_3 остается в виде кальцита. Пересчет на доломит может осуществляться также непосредственно по количеству в породе MgO или CaO .

Для некоторых групп осадочных пород характерно присутствие в цементе железистых карбонатов, и прежде всего сидерита (FeCO_3). В этом случае CO_2 связывается с FeO ; при отсутствии данных химического анализа о содержании закисного железа к CO_2 присоединяется часть суммарного железа, представленного в результатах аналитических определений в форме Fe_2O_3 , см. табл. 8 (№ 9—11).

Остаток Fe_2O_3 пересчитывают затем на содержание минералов группы лимонита, развивающихся наиболее широко в зоне окисления таких пород.

При наличии в анализах осадочных пород сульфатной серы (SO_3) она соединяется чаще всего с CaO в ангидрит CaSO_4 или гипс

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, см. табл. 8 (№ 12—15). Присутствие в породах бария (BaO) и стронция (SrO) позволяет некоторую часть сульфатной серы связывать с ними соответственно в барит BaSO_4 и целестин SrSO_4 , см. табл. 8 (№ 16—19).

Рассмотренные минералы из группы сульфатов известны как диагенетические или аутигенные образования осолоняющихся бассейнов — лагун или озер, а также как вторичные минералы области поверхностного выветривания и зоны окисления сульфидных месторождений.

Сульфиды железа — пирит, марказит и мельниковит пользуются весьма широким распространением среди разнообразных типов рудосодержащих карбонатных и обломочных пород. Присутствие аутигенных сульфидов в осадочных породах рассматривается обычно как показатель восстановительных условий их образования. О степени окисленности или восстановленности пород судят также по соотношению в них закисного и окисного железа ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$), которое используется как своеобразный критерий геохимической обстановки. На восстановительные условия пороодообразования указывает присутствие в анализируемой пробе и сульфидной серы, которая чаще всего соединяется с железом, см. табл. 8 (№ 20—23). При наличии в осадочных породах сульфидов других металлов (меди, свинца, цинка), подтвержденном микроскопическим изучением шлифов и аншлифов, производится соответствующий пересчет на халькопирит CuFeS_2 или халькозин Cu_2S , галенит PbS или сфалерит ZnS , см. табл. 8 (№ 24—27).

Очень часто, главным образом с обломочными породами, ассоциируют водные окислы железа. В них, как известно, могут быть различные количественные соотношения Fe_2O_3 и H_2O . Вместе с минералами глин окисные соединения железа входят в состав цемента песчаников, накапливающихся в континентальных, в частности в речных, озерных или прибрежно-морских условиях. Они широко распространены в зоне окисления и коре выветривания различных типов пород. Пересчет Fe_2O_3 ведется на те минералы группы лимонита, которые преобладают, — чаще всего на собственно лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, см. табл. 8 (№ 28).

Для отложений, главным образом морского генезиса, характерно присутствие в осадочных породах фосфата кальция, который либо входит в состав цемента обломочных пород, часто ассоциируя с глауконитовыми песками, либо образует желваки фосфоритов или пласты фосфорсодержащих пород. Фосфат кальция входит также в состав костной ткани позвоночных организмов, нередко встречающихся в морских, озерных или прибрежно-дельтовых отложениях. Фосфат кальция — активный ураноноситель. Необходимость изучения количественных соотношений между ураном и фосфатом кальция в осадочных породах требует аналитического определения содержания P_2O_5 , которое может быть пересчитано на фосфат кальция, например фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, см. табл. 8 (№ 29, 30).

Более значительные содержания фтора в осадочных породах могут быть обусловлены присутствием ратовкита — CaF_2 (флюорита осадочного генезиса). Ратовкит обычно представлен мелкими куби-

ческими кристалликами фиолетовой или иной окраски. Он чаще всего связан с карбонатными породами, в частности с доломитами. Для пересчета на ратовкит следует использовать данные табл. 8 (№ 31, 32).

Этими наиболее часто встречающимися в осадочных породах минеральными образованиями ограничено количество пересчетных данных в таблице 8. Опираясь на молекулярные соотношения компонентов, можно подсчитать коэффициенты и для более широкого круга компонентов.

Для того, чтобы закономерные связи и соотношения между составляющими породу компонентами были вскрыты с наибольшей достоверностью, необходимо результаты анализов использовать при построении литогенетических колонок, седиментационных кривых или литограмм. Это возможно в том случае, если опробование и аналитические исследования производились для систематически отобранных разрезов (керна скважин) или изучались пласты пород, последовательно вскрываемые горными выработками или естественными обнажениями. В последнем случае первичный облик породы может быть изменен наложенными гипергенными процессами, что заставляет особенно внимательно относиться к интерпретации результатов анализов. Справа от литологической колонки, вычерченной в определенном масштабе, против каждого отмеченного на ней проанализированного образца наносится содержание того или иного компонента. Такой способ изображения позволяет проследить изменение каждого из аналитических показателей и наглядно установить их количественные соотношения в стратиграфическом разрезе, т. е. проследить историческую последовательность процесса осадкообразования. Примеры графического выражения аналитических данных можно найти в работах [22, 31], а также в настоящем руководстве.

25. ПЕРСПЕКТИВЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ УРАНА НА ЭЛЕКТРОННОМ УРОВНЕ

Необходимость применения методов электронного уровня изучения минералов в настоящее время не вызывает сомнений, так как термодинамический анализ, молекулярный и атомный уровни исследований не могут дать достаточно четкого ответа на ряд очень важных вопросов тонкого строения минералов и условий их образования.

Так, в результате исследований на молекулярном и атомном уровнях было установлено, что природные окислы урана (настуран и уранинит) имеют гранецентрированную кубическую решетку типа флюорита, в вершинах и центрах граней куба которой находятся ионы четырехвалентного урана, а в центре каждого октанта — ионы кислорода. Из этого следует, что в период своего формирования природный окисел урана должен быть окислом только четырехвалентного урана, иначе трудно представить, как могла сформироваться гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка. Наличие шестивалентного урана в окислах урана с кубической решеткой объясняется окислением U^{4+} до U^{6+} при наложении более поздних процессов. Изучение искусственных окислов урана, промежуточных между UO_2 и UO_3 , например, U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_8 , имеющих соответ-

ственно кислородный коэффициент 2,25, 2,5, 2,68, аналогичный природным образованиям, показывает, что они имеют кристаллическую решетку, отличную от гранецентрированной кубической.

Вместе с тем экспериментальные исследования Р. П. Рафальского и В. А. Алексеева показали, что настураны с кубической гранецентрированной решеткой (типа UO_{2+x}) могут изначально формироваться с кислородным коэффициентом 2,00—2,38, т. е. до 38 % шестивалентного урана может входить в кристаллическую решетку окислов урана при их формировании. Экспериментально вообще не удалось получить окисел урана, не содержащий какого-то количества шестивалентного урана. Таким образом, теоретические построения, основанные на результатах рентгеновского определения характера кристаллической решетки, не совпадают с результатами экспериментальных исследований по получению окислов урана.

Термодинамические расчеты условий формирования окислов урана базируются, как правило, на результатах изучения его искусственных окислов (обычно U_4O_9), так как для них экспериментально получены термодинамические константы. Для природных окислов урана таких данных пока нет. Однако существующие противоречия в представлениях о строении и составе природных и искусственных окислов урана и кристаллохимический вывод о формировании природных окислов урана только с четырехвалентным ураном ставят под сомнение возможность применения для физико-химических расчетов термодинамических параметров искусственных окислов урана кроме окисла UO_2 . Решить данные вопросы можно только путем более углубленного изучения самих окислов урана (природных и искусственных) с применением методов, позволяющих исследовать строение электронных оболочек, которые ответственны за химические и термодинамические свойства этих минералов. Затем с помощью полученных данных и методов изучения кристаллической решетки (атомный уровень) необходимо вновь рассмотреть строение окислов.

Основными задачами исследования на электронном уровне являются: изучение строения и энергетических характеристик электронных оболочек, обуславливающих химические свойства атомов и ионов, выяснение соотношений между разновалентными ионами в минерале, природы химической связи, термодинамических параметров конкретных минералов, а также ряда характеристик кристаллической решетки, например расстояние между отдельными ионами*, координация ионов и др.

Среди методов изучения электронных оболочек следует отметить ОЖЕ-спектроскопию и фотоэлектронную спектроскопию. С помощью ОЖЕ-спектроскопии изучают распределение электронов по энергиям в атоме. При рентгеновском облучении вещества электроны могут выбиваться из глубокорасположенного уровня. Вакансия, образующаяся на месте выбитого электрона, заполняется электроном с вышележащей оболочки, менее связанной с ядром, в том числе и электро-

* При наличии экспериментальных данных по какой-либо разновидности того же минерала.

ном из валентной зоны. При таком процессе возможно или испускание кванта рентгеновского излучения, или безизлучательный переход, при котором энергия расходуется на выбивание еще одного электрона с одной из более высоко расположенных (менее связанных) оболочек. Электрон, вылетающий из атома, называется ОЖЕ-электроном, а процесс, приводящий к внутреннему безизлучательному перераспределению (конверсии) энергии возбуждения, получил название эффекта ОЖЕ. Измерение кинетической энергии ОЖЕ-электронов позволяет получать электронные (конверсионные) спектры, характеризующие распределение электронов по энергии связи в веществе. Для тяжелых элементов этот метод менее эффективен, так как вероятность вылета ОЖЕ-электронов из вещества уменьшается с увеличением атомного номера элемента.

Для урановых минералов более пригоден метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), основанный на явлении фотоэффекта — выбивании электронов с близповерхностного слоя вещества под влиянием светового, рентгеновского или электронного потока. Впервые это явление было обнаружено Г. Герцем, получившим ток фотоэлектронной. Объяснение этому явлению дал А. Эйнштейн. Им же было составлено классическое уравнение фотоэффекта: $h\nu = E_{\text{в}} + mV^2/2$, где $h\nu$ — энергия фотона, падающего на поверхность вещества (h — постоянная Планка, ν — частота излучения); $E_{\text{в}}$ — энергия связи электрона относительно вакуума, измеряемая в эВ; $mV^2/2$ — кинетическая энергия электрона. Для получения энергии связи электрона соответствующего уровня (терма) необходимо экспериментально измерить скорость V вылетающего электрона, масса которого стандартна. Так как энергия падающего фотона известна, то можно определить энергию связи электрона. Несмотря на то что явление фотоэффекта было открыто и объяснено давно, применение его для определения энергии связи электронов с достаточной точностью было осуществлено недавно. Толчком к этому послужили работы К. Зигбана и его сотрудников, которые создали спектрометр, использующий рентгеновское возбуждающее излучение. Разработанный метод исследования получил за рубежом название «ЭСХА» — «Электронная спектроскопия для химического анализа». В нашей стране он назван методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Данный метод является составной частью более общего метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), в котором, наряду с рентгеновским, используется и ультрафиолетовое излучение. Рентгеновское излучение применяется для изучения как валентных, так и более внутренних (остовных) состояний электронов; с помощью ультрафиолетового излучения исследуются только валентные состояния.

Метод ФЭС позволяет получить полную энергетическую характеристику электронных оболочек атома, установить распределение валентных электронов и экспериментально проверить квантохимические расчеты строения электронных оболочек молекул.

Методом ФЭС также может быть исследован характер химических связей, а в ряде случаев определено соотношение между разновалентными ионами, выяснено расстояние между отдельными ионами в кристаллической решетке и их координация. Это свидетельствует

о больших возможностях метода. Особое значение приобретает метод при исследовании процессов на поверхности вещества. Метод ФЭС успешно применяется при исследовании органических соединений, состоящих из легких элементов С, Н, О, N, для которых другие методы (в том числе и микронзондирование) неприменимы. Определение органических соединений проводится по интенсивности линий электронов различных оболочек углерода (например 1s), имеющих различную энергию связи в зависимости от строения и состава органической молекулы. При анализе методом ФЭС (РЭС) учитывается интенсивность линии и ее положение по энергии связи в спектре. Приблизительно число линий в электронном спектре соответствует числу уровней электронов в атоме. Но часто в эксперименте число первых заметно больше, что связано с дополнительными процессами, возникающими при фотоэффекте. При облучении атом переходит в возбужденное состояние или ионизируется, образуя сложный спектр с так называемой мультиплетной структурой, которая обусловлена сочетанием основных линий с дополнительными (сателлитами) в результате спин-орбитального мультиплетного расщепления, а также мультиплетного возбуждения.

При вырывании электронов с какой-либо оболочки (электроны обычно спарены) на ней остается неспаренный электрон, который может обладать двумя направлениями спина по отношению к вектору орбитального момента. В данном случае и возникает спин-орбитальное расщепление, величина его зависит от соединения, в котором находится атом.

Мультиплетное расщепление обусловлено взаимодействием неспаренных электронов, находящихся на различных подоболочках (например, в валентной оболочке). По мультиплетному расщеплению можно судить о магнитных свойствах атомов и молекул (магнитной восприимчивости), так как именно неспаренными, «свободными», электронами обусловлены эти свойства. Например, по таким спектрам можно установить, является ли атом (или соединение) диа- или парамагнитным, а также выяснить участие валентных электронов в химической связи. При мультиплетном возбуждении в спектрах возникают дополнительные линии, расположенные вблизи основных, они нередко почти сливаются с основными и искривляют их. Эти линии называются Shake-up (Шейк-ап) — линии встряхивания (рис. 101). Наиболее приемлемо следующее объяснение этого явления. В результате облучения удаляется один электрон с оболочки, одновременно с этим электрон, находящийся на более высоком уровне, смещается вниз, ближе к ядру атома, на более низкий уровень. В результате в спектре около основной линии образуется дополнительная линия — сателлит. Такие сателлиты в электронном спектре дают возможность количественно оценить состояние валентных электронов в атоме и их включение в различные типы связей.

В настоящее время за рубежом и в Советском Союзе созданы соответствующие приборы, которые в комплекте с ЭВМ применяются для исследований. ЭВМ позволяет разделять линии на отдельные компоненты, определять энергию связи электронов, площади и полуширину линий спектров. Точность определения энергии связи элект-

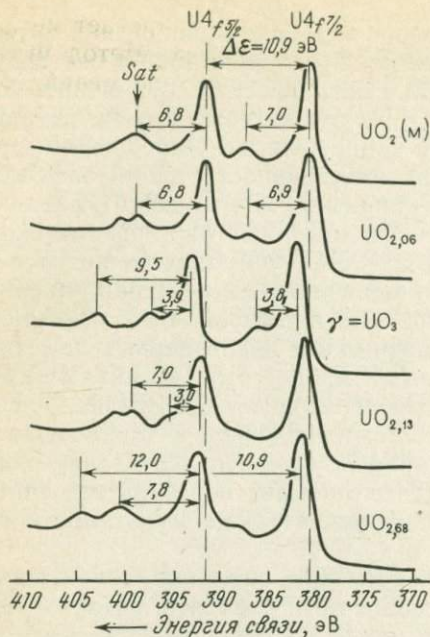


Рис. 101. Спектры РЭС и $U 4f$ электронов искусственных и природных окислов урана ($UO_{2,13}$ и $UO_{2,68}$).

В спектре UO_2 (м) один низкий пик — (shake-up) спутник (6,8 эВ), в $\gamma-UO_3$ — два спутника (3,9 и 9,5 эВ), что свидетельствует о том, что химическая связь в $\gamma-UO_3$ и UO_2 (м) неодинакова

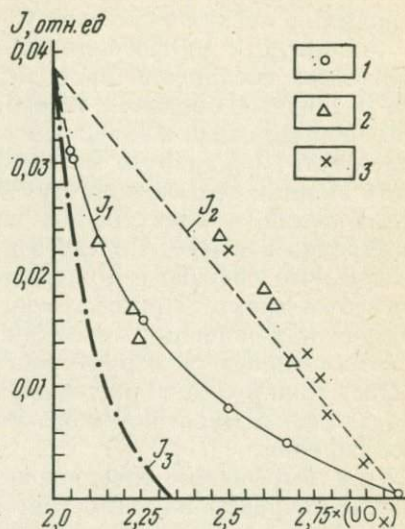


Рис. 102. Зависимость относительной интенсивности (J) $U 5f$ электронов от величины кислородного коэффициента x (UO_x) в окислах урана.

1 — синтетические окислы; 2 — природные настураны; 3 — смеси окислов UO_2 и UO_3

ронов равна 0,2 эВ, интенсивностей линий 10 %. Исследоваться могут как порошковые пробы, так и полированная поверхность образца. Группой сотрудников ИАЭ им. Курчатова, ИГЕМ АН СССР, Радиового института впервые методом РЭС были изучены природные и искусственные окислы урана. Изучались полученные по стандартным методикам искусственные окислы ($UO_{2,06}$, U_4O_9 , U_2O_5 , U_3O_8), а также настураны из гидротермальных урановых месторождений, имеющие кислородные коэффициенты КК 2,13; 2,24; 2,25; 2,47; 2,60; 2,63; 2,68. Препараты для исследований искусственных окислов урана и настуранов с КК = 2,13—2,24 готовились путем осаждения на титановую подложку в атмосфере CCl_4 и C_6H_{12} мелкодисперсных порошков в виде плотных слоев тех же порошков, впрессованных в индиевую подложку. Количество порошка определялось площадью шели прибора (2×5 мм). Кроме того, образцы настурана с КК = 2,47—2,68 исследовались в полированных шлифах. График зависимости относительной интенсивности $U 5f$ электронов от кислородного коэффициента, а также спектры высокоэнергетических электронов с более глубоких уровней ($4f$, $5p$) приведены на рис. 102—104. Числовые результаты даны в табл. 9.

Стехиометрические формулы окислов урана по данным химического анализа и метода РЭС

Формула окисла	Относительные содержания, %			Исправленная формула (при условии насыщения U—O)
	U ⁴⁺	U ⁵⁺	U ⁶⁺	
UO ₂	68	26	6	UO _{2,19}
UO _{2,06}	65	29	6	UO _{2,2}
UO ₃	—	—	100	UO ₃
UO ₃ ·2H ₂ O	—	—	100	UO ₃
U ₄ O ₉ (UO _{2,25})	9	66	25	UO _{2,58}
U ₂ O ₅ (UO _{2,5})	—	50	50	UO _{2,75}
U ₃ O ₈ (UO _{2,68})	—	33	67	UO _{2,83}
UO _{2,13}	3	54	13	UO _{2,14}
UO _{2,23}	12	65	23	UO _{2,55}
UO _{2,24}	2	74	24	UO _{2,61}
UO _{2,47}	60	—	40	UO _{2,4}
UO _{2,60}	39	—	61	UO _{2,61}
UO _{2,63}	37	—	63	UO _{2,63}
UO _{2,68}	32	—	68	UO _{2,68}

Как следует из этих данных, искусственные окислы урана характеризуются единой нелинейной зависимостью относительно интенсивности U5f линий от кислородного коэффициента (рис. 102, кривая I₁). Эта зависимость, рассчитанная с помощью метода наименьших квадратов, выражается уравнением $I_1 = 5,366x^{-7,173}$, где I₁ — относительная интенсивность линии U5f (интенсивность U5f линии, отнесенная к интенсивности U4f линии); x — кислородный коэффициент. Кривая удовлетворительно согласуется с зависимостью магнитной восприимчивости от кислородного коэффициента окислов, полученной Argot et al. Вторая зависимость (см. рис. 102, кривая I₂) характеризует изменение интенсивности U5f линии от величины КК для смесей UO₂ и UO₃. Эта зависимость линейна и выражается уравнением $I_2 = -0,0383x + 0,1149$, определяющим вклад ионов U⁶⁺ в уменьшение интенсивности U5f линии окислов урана при его окислении. Из сопоставления этих двух зависимостей при условии, что в окислах присутствуют только ионы урана с формальной степенью окисления 4⁺, 5⁺ и 6⁺ с электронной конфигурацией соответственно 5f², 5f¹, 5f⁰, вытекает, что вклад U⁴⁺ в окислы урана при убывании относительной интенсивности U5f линии при его окислении можно представить уравнением $I_3 = I_2 - 2(I_2 - I_1) = 2I_1 - I_2$, где I₃ — вклад в общую интенсивность I₁, обусловленный U⁴⁺, а множитель 2 в формуле означает два 5f электрона, которые образуют связь. По этим трем уравнениям было оценено соотношение между ионами урана различной валентности в искусственных окислах, результаты которого приведены в табл. 10. Были сделаны следующие выводы: U₂O₅ и U₃O₈ содержат в основном ионы урана 5⁺ и 6⁺ в соотношении 1 : 1 и 1 : 2 соответственно; U⁴⁺ обнаружен в искусственных окислах урана до коэффициента 2,33 (возможно несколько больше из-за 10 %-ной ошибки определения).

Схема изменения электронных оболочек окислов урана при его окислении

Определяемые параметры окисла	Оболочки	Энергетические уровни	Количество электронов	Валентные электроны	Изменение электронных оболочек при окислении U^{4+} до U^{6+}	
Количественная оценка R_{U-O} Определение соотношения U^{4+} , U^{5+} , U^{6+}	Q {	7s	2	2	Гибридизация	
		6d	1	1		
	P {	6p	6	1		
		6s	2			
	O {	5f	3			Возникает связь $5^{+}-1-5f$ электронов, $6^{+}-2-5f$ электронов Сжатие
5d		10				
5p		6				
Характер химической связи, оценка соотношения U^{4+} , U^{5+} , U^{6+}	N {	5s	2	"		
		4f	14			
		4d	10			
		4p	6			
	M {	4s	2		"	
		3d	10			
		3p	6			
		3s	2			
L {	2p	2	"			
	2s					
K {	1s			2		"
	● ядро					

Изучение спектров области $U6p-02s$ (рис. 103) электронов показало, что наблюдающаяся сложная структура с двумя неравнозначными максимумами не может быть объяснена различным расположением кислорода — в аксиальном (уранильном) и экваториальном положении. Расчет кластеров UO_2^{2+} , UO_2^{1+} , UO_6^{6-} и UO_8^{12-} по специальной программе на ЭВМ показал, что появление этих двух линий в области спектра $U6p_{3/2}$ электронов обусловлено сильной гибридизацией $U6p$ и $02s$ орбиталей электронов уранилов (UO_2^{2+} и UO_2^{1+}). Эти результаты согласуются с конверсионными спектрами ^{235}U и UO_3 и теоретическими исследованиями зарубежных авторов. Структура спектра $U6p-02s$ электронов отражает симметрию окружения урана в окислах и позволяет количественно оценить длину связи $U-O$ в ионах уранила. Причем это можно сделать для аморфных окислов, когда применение рентгеноструктурного анализа резко ограничено. Рассмотрение спектров $U4f$ и $01s$ (рис. 104) подтвердило факт содержания в U_2O_5 и U_3O_8 двух типов ионов урана U^{5+} и U^{6+} с соотношением между ними 1:1 и 1:2.

В природных настуранах, наряду с аналогичным определением соотношения между U^{4+} , U^{5+} и U^{6+} по спектру $U6p-02s$ электронов в сочетании с ранее полученной экспериментальной зависимостью было определено расстояние $U-O$ в уранилах. Например, для $UO_{2,13}$

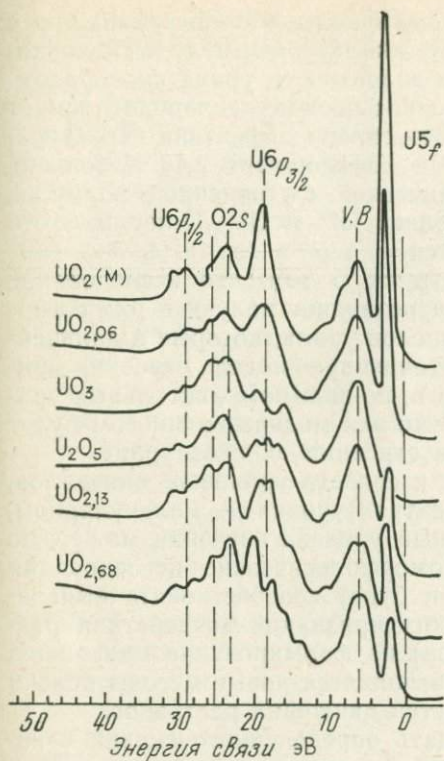


Рис. 103. Спектры РЭС низкоэнергетических электронов искусственных и природных окислов урана ($\text{UO}_{2,13}$, $\text{UO}_{2,68}$). В правой низкоэнергетической области дан пик $\text{U } 5f$ электронов, который максимален у UO_2 (M) и $\text{UO}_{2,06}$ и отсутствует у $\gamma\text{-UO}_3$. Видно усложнение пиков $\text{U } 6p_{1/2}$, $\text{U } 6p_{3/2}$ и $\text{O } 2s$ при увеличении кислородного коэффициента; V.B.— валентная полоса

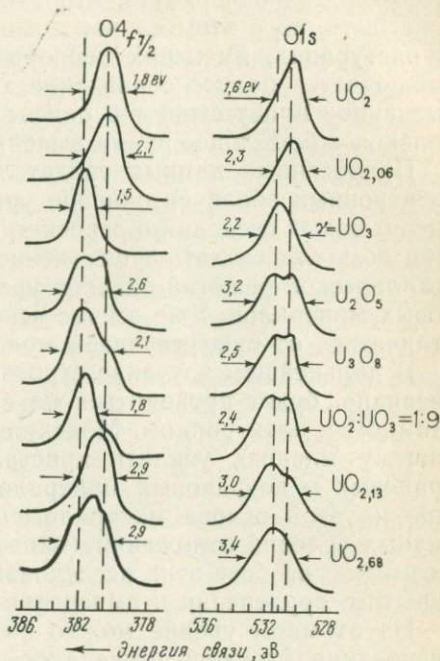


Рис. 104. Спектры РЭС $\text{U } 4f_{7/2}$ электронов искусственных и природных окислов урана и настуратов ($\text{UO}_{2,13}$, $\text{UO}_{2,68}$). Виден сдвиг пиков $\text{U } 4f_{7/2}$ и $\text{O } 1s$ в сторону больших энергий (сжатие) в связи с увеличением степени окисленности окислов

$R_{\text{U-O}} \approx 0,176$ нм, а для $\text{UO}_{2,68}$ $R_{\text{U-O}} \approx 0,173$ нм. Такая информация в случае присутствия U^{6+} в аморфной фазе рентгеноструктурным анализом получена быть не может. Эти данные свидетельствуют о том, что расстояние между ураном и кислородом в ураниле, входящем в состав окислов урана, значительно меньше, чем это считалось до сих пор (0,19 нм). Объяснение этому явлению следует искать в гибридизации внутренних низкоэнергетических орбиталей и образовании при этом очень прочной ковалентной связи. По результатам исследований оказалось возможным рассчитать степень ионности и ковалентности связей, а также получить основные термодинамические константы окислов урана. Строение электронных оболочек и их изменение при окислении урана в окислах можно представить так, как это показано в табл. 10.

В результате удалось рассчитать исправленную по сравнению с формулой, полученной по химическому анализу, формулу исследованных окислов при условии насыщения валентности урана кислородом. Необходимо подчеркнуть, что такого насыщения кислородом может и не быть, но в этом случае возникнет сильно дефектная структура. В настуранах, имеющих кислородный коэффициент 2,47 и больше, наблюдается полное совпадение химической и уточненной формулы, вызванное присутствием в окисле только U^{4+} и U^{6+} . Причина этого явления в настоящее время выясняется.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что исследование электронных оболочек окислов урана позволяет получить ряд совершенно новых сведений о строении окислов урана, которые в дальнейшем позволят создать существенно уточненную модель строения кристаллической решетки окислов урана и, по-видимому, остальных урановых минералов. Уже сейчас ясно, что эта модель во многом будет отличаться от существующей модели строения окислов урана.

В дальнейшем изучение строения и свойств урановых минералов, очевидно, будет проводиться на всех трех уровнях — молекулярном, атомном и электронном. Молекулярный уровень изучения может, по нашему мнению, усилить кристалломорфологические исследования урановых и неурановых минералов и будет способствовать выявлению на этой основе минералогических признаков воздействия различных условий отложения (барьеров) на формирование минералов. Возможно на базе этих исследований появятся новые методы поиска скрытого оруденения и выяснения путей движения растворов.

На атомном уровне можно ожидать определенного скачка в исследовании структур минералов, связанного с появлением новой рентгеноструктурной аппаратуры, позволяющей проводить исследование с меньшей ошибкой и большей надежностью (меньшим R -фактором).

На электронном уровне уже в ближайшие годы следует ожидать исследований, позволяющих существенно уточнить строение электронных оболочек урановых минералов и совместно с рентгеноструктурными исследованиями выяснить особенности строения урановых минералов. Вероятно, можно будет установить условия нахождения в кристаллической решетке урановых минералов примесных ионов (Ca^{2+} , Th^{4+} , Pb^{2+} и др.). В сочетании с экспериментальным синтезом минералов можно будет выяснить условия появления U^{5+} и U^{6+} в решетке урановых минералов, что позволит разрешить создавшееся противоречие в представлениях об условиях формирования окислов урана.

Наряду с этим следует ожидать на основе выяснения особенностей строения электронных оболочек появления термодинамических параметров по конкретным природным окислам урана, что, по всей вероятности, резко усилит возможности термодинамического моделирования с помощью ЭВМ условий формирования урановых месторождений.

26. КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИЯ В РУДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ И РУДАХ

До последнего времени массовые определения содержания радия* в горных породах и рудах выполнялись радиохимическим методом, в котором радий химическим путем переводится в раствор из исследуемой поршковой пробы и затем отделяется от мешающих анализу элементов. Содержание радия в растворе определяется по количеству выделяющегося из него радона путем сравнения с количеством радона, выделяющегося в аналогичных условиях из стандартного раствора. Радиохимическое определение радия проводилось обычно в специализированных лабораториях в относительно небольших объемах, так как применение метода требовало достаточно высокой квалификации исполнителей, относительно больших затрат времени и, следовательно, средств. Наиболее существенный недостаток метода — наличие большого числа факторов, способствующих появлению неконтролируемых систематических погрешностей (неполное разложение минералов пробы, выпадение радия из исследуемого раствора пробы или из стандартного раствора, потери радона при разгерметизации в системе его циркуляции и т. д.).

Многих из перечисленных недостатков лишен радиометрический метод. В этом методе содержание радия определяется непосредственно в порошковой пробе по результатам радиометрических измерений количества B и C продуктов распада радона, накопившихся в герметизированной емкости в два различных момента времени после начала герметизации.

Если проба содержит торий и калий в количествах, которыми по сравнению с B и C -продуктами распада радона можно пренебречь, то для определения радия ($B+C$) можно использовать измерения в интегральном режиме, отличающемся высокой стабильностью и, главное, высокой чувствительностью, которая позволяет выполнять измерения с большой точностью в течение нескольких минут. В противном случае для определения радия ($B+C$) необходимы спектрометрические измерения, что требует в свою очередь значительных навесок (200—550 г) и больших продолжительностей счета импульсов (десятки минут). Все это приводит к тому, что производительность радиометрического и радиохимического метода, а, следовательно, и стоимость анализа становятся соизмеримыми. Указанные обстоятельства определили относительно незначительное внедрение радиометрического метода в практику массовых анализов.

В 1969 г. автор предложил для определения радия использовать комплекс измерений интегрального гамма-излучения пробы и рентгено-спектральных определений урана и тория, а в некоторых случаях и калия методом пламенной фотометрии. Данный метод, получивший название комплексного, с 1972 г. стал широко использоваться в практике. В настоящее время — это основной метод определения радия. Радиохимический метод применяется главным образом для

* Здесь и далее под словом «радий» подразумевается изотоп радия с массовым числом 226.

контроля результатов определений радия комплексным методом и при концентрациях радия в горных породах менее предела обнаружения комплексным методом.

Теоретические основы метода

Если с помощью радиометра измерить в интегральном режиме по гамма-излучению скорость счета импульсов от тонкого (~ 1 см) слоя исследуемой порошковой пробы i_n и величину фона Φ_n , а затем в тех же условиях аналогичные величины i_p , Φ_p от порошкового стандартного образца (СО), содержащего уран Q_{pU} и последующие продукты его распада, то можно рассчитать величину гамма-эквивалентной концентрации урана A_n , выражаемую в массовых процентах эквивалента урана в равновесии по формуле:

$$A_n = Q_{pU} \frac{i_n - \Phi}{i_p - \Phi} \cdot \frac{P_p}{P_n} \cdot S, \quad (1)$$

где Φ — скорость счета импульсов при измерении фона; P_p — масса СО; P_n — масса анализируемой пробы; S — поправка на отклонение радиологических характеристик СО от нормальных, т. е. на отклонение коэффициента радиоактивного равновесия C_p между радием и ураном от единицы и на отклонение коэффициента эманирования α_p СО от нуля, а также на концентрации тория Q_{pT} и калия Q_{pK} в СО урана—радия.

В формулу (1), при необходимости, должны быть внесены поправки на просчеты импульсов в регистрирующей системе радиометра и на различие насыпных плотностей пробы и СО. Последняя поправка вносится при различных насыпных плотностях пробы и СО более 15%.

Поправка S рассчитывается по формуле:

$$S = a_0 + (1 - a_0)(1 - \alpha_p)C_p + a_T \frac{Q_{pT}}{Q_{pU}} + a_K \frac{Q_{pK}}{Q_{pU}}. \quad (2)$$

Величины C_p , Q_{pT} , Q_{pK} берутся из свидетельства на СО, коэффициент эманирования α_p определяется экспериментально. Если СО герметизируется более 30 сут величина α_p принимается равной нулю.

Урановые гамма-эквиваленты дорадиевых гамма-излучателей уран-радиевого ряда a_0 , тория в равновесии a_T и калия a_K определяют на основе измерений по интегральному гамма-излучению скоростей счета от СО урана без радия и его продуктов распада I_0 , тория I_T , калия I_K и урана, содержащего радий и продукты его распада I_p . Соответствующие им концентрации гамма-излучателей обозначены через Q_{0U} , Q_{pU} , Q_{pT} , Q_{pK} и массы через P_0 , P_T и P_K .

На основе этих измерений рассчитываются величины чувствительностей η_0 , η_T , η_K радиометра к данному гамма-излучению (или к группе гамма-излучателей) по формулам:

$$\eta_0 = \frac{I_0}{Q_{0U} \cdot P_0}; \quad (3)$$

$$\eta_{\Gamma} = \frac{I_{\Gamma}}{Q_{\Gamma\Gamma} \cdot P_{\Gamma}}; \quad (4)$$

$$\eta_{\text{K}} = \frac{I_{\text{K}}}{Q_{\text{KK}} \cdot P_{\text{K}}}; \quad (5)$$

$$\eta_{\text{P}} = \eta_0 + \frac{I_{\text{P}} - P_{\text{P}} (\eta_0 Q_{\text{PU}} + \eta_{\Gamma} Q_{\text{PT}} + \eta_{\text{K}} Q_{\text{PK}})}{Q_{\text{PU}} P_{\text{P}} C_{\text{P}} (1 - a_{\text{P}})}. \quad (6)$$

Полученные значения чувствительностей радиометра к гамма-излучению различных радиоактивных элементов и их группам положены в основу расчёта величины урановых гамма-эквивалентов:

$$a_0 = \frac{\eta_0}{\eta_{\text{P}}}; \quad (7)$$

$$a_{\Gamma} = \frac{\eta_{\Gamma}}{\eta_{\text{P}}}; \quad (8)$$

$$a_{\text{K}} = \frac{\eta_{\text{K}}}{\eta_{\text{P}}}. \quad (9)$$

Эти значения в дальнейшем используются для расчета поправки S . При отсутствии CO , с помощью которых можно определить урановые гамма-эквиваленты, допускается использовать их значения, указанные в работах В. Л. Шашкина.

Если по каждой исследуемой пробе измерить и рассчитать по формуле (1) величины A_1 и A_2 в два различных момента времени t_1 и t_2 после герметизации пробы, то содержание радия можно вычислить по формулам:

$$Q_{\text{Ra}} = \frac{1}{1 - a_0} \left[\frac{A_2 - A_1 e^{-\lambda \Delta t}}{1 - e^{-\lambda \Delta t}} - M \right]; \quad (10)$$

$$M = a_0 Q_{\text{U}} + a_{\Gamma} Q_{\text{T}} + a_{\text{K}} Q_{\text{K}}; \quad (11)$$

$$\Delta t = t_2 - t_1, \quad (12)$$

где Q_{U} , Q_{T} , Q_{K} — концентрации в пробе урана, тория и калия, соответственно; λ — постоянная распада радона.

Формула (10) справедлива даже в том случае, когда проба до измерений не доэманировалась. В величину M согласно формуле (11) входят мешающие определениям радия элементы: уран, торий и калий. Уран и торий, как указывалось, целесообразно определять рентгеноспектральным методом.

Необходимость определения калия существенно повышает стоимость анализа, поэтому важно оценить возможность пренебрежения влиянием калия.

Если не учитывать калий, то вместо M в уравнении (11) подставляется значение

$$M' = a_0 Q_{\text{U}} + a_{\Gamma} Q_{\text{T}}. \quad (13)$$

Завышение результатов от замены M на M' будет равно

$$\Delta_{\text{Ra(K)}} = \frac{a_{\text{K}}}{1 - a_0} \cdot Q_{\text{K}}. \quad (14)$$

При определениях радия в рудных концентрациях (более 0,01 массовых процентов эквивалента урана в равновесии) погрешностью от пренебрежения калием можно пренебречь, так как она очень незначительна; при определениях радия в более низких концентрациях калий следует учитывать.

Аппаратура и вспомогательное оборудование

Аппаратура. Для рентгеноспектрального анализа урана и тория используется аппаратура типа АРФ (АРФ-4, АРФ-4м, АРФ-6 и др.). Определения указанных элементов выполняются согласно инструкциям НСАМ. Для радиометрических измерений используется любой радиометр со сцинтиляционным счетчиком NaI(Tl), приспособленным для измерений порошковых проб по гамма-излучению в интегральном режиме.

С целью снижения фона блок детектирования помещают в свинцовый экран толщиной 5—8 см. Для комплексных определений радия специально сконструирована и изготовлена малой серией установка УИР-1. При необходимости определений радия в навесках менее 10 г в качестве детектора излучения применяется сцинтиляционный счетчик с «колодцем». Начальный порог дискриминации гамма-излучения E_0 радиометра устанавливается в пределах 20—50 кэВ с учетом необходимости обеспечения стабильности его работы.

Между контейнером с измеряемым препаратом и детектором помещается фильтр, толщина которого (с учетом толщин контейнера и упаковки детектора) должна быть достаточной для устранения фиксации бета-излучения. Для измерения естественных радионуклидов эта толщина составляет 1,5 г/см².

Вспомогательное оборудование. Исследуемые пробы и СО помещаются в измерительные контейнеры, конструкция которых предусматривает их надежную герметизацию и тщательную очистку. Все контейнеры для проб и СО должны быть выполнены из одного и того же материала одинаковой толщины. Различие контейнеров по величинам чувствительности к гамма-излучению определяемых радиоактивных элементов не должно превышать 2%. Форма контейнеров может быть различной. Если определения радия производятся из больших навесок (более 100 г) контейнеры выполняются в П-образной цилиндрической геометрии (проба окружает детектор излучения), при навесках от 10 до 100 г — контейнеры представляют собой плоские круглые тарелки, помещаемые при измерениях на торец детектора излучения, при меньших навесках используются цилиндрические «патроны», устанавливаемые для измерений в «колодец» детектора. Герметизируются контейнеры с помощью менделеевской замазки, пластилина, эпоксидной шпаклевки и др.

Порядок работы

Пробы, подсушенные до воздушно-сухого состояния (а с большим содержанием органических веществ — до постоянной массы) измельчаются до крупности зерна менее 75 мкм (200 меш). После тщатель-

ного перемешивания они засыпаются в измерительный контейнер с расчетом, чтобы внутри контейнера оставался минимальный воздушный промежуток. Контейнер с пробой взвешивается и герметизируется. При герметизации на срок до 10 дней можно использовать пластилин, а на более длительный срок — менделеевскую замазку или шпаклевку.

Первые измерения величин $A(A_1)$ производятся не ранее чем через 2—3 ч после окончания герметизации (время достижения равновесия между радоном и его короткоживущими продуктами распада). Если проба содержит в значительных концентрациях торий, то первое измерение выполняется не ранее, чем через 3 сут (время достижения равновесия между торием и продуктами его распада). Второе измерение $A(A_2)$ должно производиться не ранее, чем через 3—4 сут после первого измерения. Пробы и основной СО измеряются в одинаковых контейнерах, в одинаковых герметических условиях, желательно при близких насыпных плотностях.

Частота измерений СО и фона зависит от стабильности метрологических параметров аппаратуры, однако должно быть выполнено не менее трех измерений за смену. При такой частоте измерений СО имеется возможность не только контролировать стабильность метрологических параметров радиометра, но и при небольших (менее 5 %) их изменениях учитывать это методом интерполирования.

Инструкция по комплексному методу определения радия в порошках руд и горных пород принята НСАМ Мингео СССР в 1981 г. Метод принят для анализов рядовых проб (III категории). Предел обнаружения радия комплексным методом составляет в среднем $4 \cdot 10^{-10}$ масс. % ($1 \cdot 10^{-3}$ массовых процентов эквивалента урана в равновесии). При использовании радиохимического метода предел обнаружения почти в 2 раза больше. Уровень относительных случайных погрешностей определений концентраций радия значительно больших предела обнаружения, в комплексном методе составляет 3 %, что почти в два раза меньше, чем для радиохимического. Анализ одной пробы комплексным методом примерно в три раза дешевле, чем радиохимическим.

27. МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАБЛЮДЕНИЙ

В результате различных геологических исследований (лабораторные аналитические методы, модельные эксперименты, геологоструктурные, фациальные, формационные и др.) накапливается большой объем разнородной информации, обладающей различной точностью, достоверностью и отражающей различные свойства изучаемого объекта или явления. Результаты отдельных методов, с точки зрения решения конкретной задачи, содержат различную долю полезной информации. Неточность, присущая некоторым методам исследования, неверное их применение и поспешная интерпретация результатов могут привести к принципиальным ошибкам. Повысить надежность и достоверность получаемых выводов можно как улучшением качества отдельных методов, так и умелым использованием математической обработки исходных данных. Статистические методы позволяют дать

количественную оценку точности получаемых выводов и их надежности, рассмотреть совместно наборы данных, описать их с помощью небольшого числа сводных параметров, исключить ненужную информацию и оценить уровень полезной информации.

Первичные данные, с которыми приходится иметь дело, могут быть количественными (химические анализы, геофизические поля и т. п.), качественными (относительный возраст, спектральный анализ), номинальными (перечень фаций, минералов). В одних случаях они могут рассматриваться независимо от времени поступления информации и положения точки наблюдения в пространстве; в других случаях эти данные необходимо рассматривать как пространственные переменные, часто зависящие от времени.

Для обработки каждого из этих видов информации существуют в различной степени разработанные статистические способы. Вместе с тем, независимо от вида информации можно схематически очертить тот круг задач, которые позволяют решить математические методы. Остановимся на отдельных, наиболее разработанных направлениях: контроль за качеством данных, обнаружение ошибок, сопоставление результатов разных методов или лабораторий; повышение разрешающей способности метода, коррекция аппаратурных погрешностей; компактное описание объекта по комплексу параметров; исследование трендов и отклонений; проверка различных гипотез; классификация и разграничение; прогнозирование.

В каждом конкретном случае исследователь обладает весьма различной по объему и качеству информацией. Ввиду трудоемкости многих методов анализа, невозможности повторного опробования и многих других причин, как правило исследователи весьма дорожат имеющимся материалом. Часто требуется немалое мужество, чтобы критически отнестись к полученным результатам, частично забраковать их или признать ошибочность первоначальных предпосылок. Обычно более скептически относятся к данным, полученным «со стороны»; как правило, необоснованно больше доверяют своим собственным материалам. Однако каждый добросовестный и квалифицированный исследователь сознает необходимость критического взгляда на первичные данные, прежде чем приступать к их обобщению. В этом смысле необходимо уже на самых ранних стадиях работ, относиться к имеющемуся материалу беспристрастно, что позволит при формировании выводов, когда обнаружены главные зависимости, снизить степень скептицизма и привлечь часть отбракованных материалов для более детального анализа. Целесообразно первоначально оценивать фактический материал приблизительно, в общих чертах, избегая акцента на «интересных наблюдениях», которые следует оставлять как резерв и опору для новых направлений. Очень трудно описать и оценить даже часть ситуаций, в которые может попасть любой исследователь, обратившийся к этой книге. Хочется с одной стороны, указать на принципиальную возможность математических методов перешагнуть за пределы, определяемые перечнем наблюдений и, с другой стороны, обратить внимание на чрезвычайную осторожность и бережность ко всем проведенным наблюдениям. И если эксперимент или любое исследование не должно быть ограничено в своей реализации, то анализ

полученных данных, проверка выдвигаемых гипотез должны строго придерживаться правил и критериев, подтверждающих правомочность и методов, и рабочих гипотез. Это главное, что дает геологии математическая статистика.

На самых первых этапах анализа первичных данных очень важно составить общее, схематическое впечатление об имеющемся материале, чтобы выбрать те методы обработки и те необходимые ограничения, которые сделают дальнейший более тонкий анализ адекватным особенностям изучаемого объекта. Главная роль принадлежит графическим методам изображения данных и быстрым, ориентировочным способам определения основных характеристик распределения изучаемых величин. Независимо от того, решаются эти задачи вручную или с помощью ЭВМ, наглядное представление данных малым числом параметров, позволяющее визуально определить основные черты и структуру материала, кажется нам наиболее важным. Особенно это относится к пространственным или зависящим от времени данным.

Нередко бывает, что при классических методах вариационной статистики наблюдения оцениваются как неинформативные, но стоит только нанести результаты вычислений, например регрессионных, на карту, как сразу устанавливается связь с некоторыми структурами, фациями или др. Следовательно, для пространственных переменных необходимы другие критерии качества, включающие, например, требования связности и компактности в системе используемых координат. В геологии, изучающей весьма неоднородные и сложные на любом уровне детальности объекты, важно найти компромисс между необходимой строгостью выводов и расплывчатой, нечеткой постановкой задачи, большой неопределенностью проверяемых суждений. Дать конкретный рецепт для достижения оптимального компромисса невозможно, но желательно всегда придерживаться простого правила: идя от общего к частному, выдвигать по возможности больше конкурирующих гипотез, пусть не всегда обоснованных, и на основании строгих статистических критериев проверять их правомочность, корректируя исходные формулировки.

Преимущества такого подхода могут показаться неочевидными, но лучше выдвинуть массу ложных гипотез и проверить их истинность по имеющимся данным, чем пытаться на основе ограниченной выборки сразу делать обобщающие выводы. По мнению автора, гипотезы должны «внешне» по возможности не зависеть от анализируемых данных. «Внешними» должны быть и критерии оценки качества гипотез. Реальна, конечно, и желательна схема диалогового обмена «гипотеза — исходные данные», когда материал собирается под влиянием конкурирующих гипотез и, в свою очередь, поступление новых данных порождает новые гипотезы. Если имеется такая возможность, то следует на основании статистических методов планировать характер опробования или проведения эксперимента. Это позволит сэкономить и средства и время, а главное, получить полную картину строения объекта. Если такой возможности нет, то приходится варьировать уже не данными, а гипотезами.

Имеются ли в распоряжении исследователей несколько фактов или огромный массив данных, в любом случае нужно вначале попы-

таться выразить их меньшим числом сводных параметров, отражающих либо эволюцию этих данных, либо просто распределение их величин. В работах Дж. Тьюки показано, как с помощью простейших средств можно достичь интересных выводов, наметить пути дальнейшей обработки материала, выбрать соответствующий точный статистический метод. Предварительный анализ фактического материала необходим. Главные его задачи — сортировка данных перед дальнейшей обработкой и выявление аномальных результатов наблюдений. В результате либо дается указание на необходимость проверки методики их получения, либо обосновывается выделение этих наблюдений как наиболее существенных.

Выявление аномальных наблюдений можно рассматривать как одну из многих задач, решаемых цифровыми методами фильтрации. К сожалению, в геологии, за исключением геофизики, математическим методам фильтрации уделяется недостаточно внимания. В широком смысле к фильтрации можно отнести любое преобразование данных, заданным образом разделяющее исходную информацию на две или более составляющие. Для рядов наблюдений, зависящих от времени или пространства, наиболее распространенный вид фильтрации — сглаживание значений, при котором отдельно анализируется гладкая часть (тренд) и остатки (отклонения от тренда). В задачах обнаружения аномалий главная цель фильтрации состоит в отделении полезной информации (сигнала) от шума и усилении ее. Для различных задач при одних и тех же данных понятия сигнала и шума могут значительно варьировать. Особое внимание к этим вопросам связано с тем, что теория фильтрации позволяет, конструируя цифровые фильтры с заданными свойствами, извлекать из первичных данных качественно новую, скрытую от прямых методов обработки информацию. В частности, использование обратных фильтров позволяет значительно повысить разрешающую способность отдельных методов анализа, не изменяя технических характеристик приборов или применяющейся технологии, исключить влияние аппаратных погрешностей, которые приводят к более или менее значительным искажениям результатов. Зная источник и вид этих погрешностей можно компенсировать их путем соответствующих математических операций. Подобный прием используется, например, в сейсмологии, но может быть применен и для многих аналитических методов.

На стадии обобщения данных, когда исключены ошибочные и спорные наблюдения, следующим качественным шагом обработки может быть совместное рассмотрение ряда переменных. Переход в многомерную область требует уже гораздо большего объема трудоемких вычислений. Многие результаты многомерной статистики могут быть получены только с помощью ЭВМ. Но эти затраты, как правило, полностью окупаются получаемыми сведениями. Нередко информативными оказываются не значения отдельных переменных, а особенности их взаимосвязей с одной или рядом других переменных.

Так же как и в одномерном случае начальным этапом обработки является получение обобщенных характеристик материала, в частности моментов совместного распределения. Несмотря на то, что здесь они выражаются уже не числами, а векторами и матрицами, жела-

тельно как и прежде стремиться к графическому изображению результатов. При большом числе переменных это сделать нелегко, еще труднее обобщить результаты. Существуют статистические методы, в частности, факторный анализ, позволяющий компактно описать большую совокупность переменных малым числом обобщенных параметров, не теряя при этом значительной доли информации. Кроме возможности наглядного представления, анализ структуры сводного параметра, роли в нем исходных переменных, могут служить отправной точкой для выдвижения новых гипотез о строении объекта исследования.

Если при сборе и обобщении наблюдений статистические методы служили хорошим средством их компактного описания, то с момента появления рабочих гипотез и их проверки роль математической статистики становится решающей. На этом этапе большое значение имеет умение сформулировать задачи и предположения на языке статистических гипотез, создать эквивалентную математическую модель изучаемого объекта или явления. На первых порах может быть полезен поиск аналогичных задач, решенных с использованием статистических методов. При формулировке задачи на языке статистических гипотез не следует забывать о том, что проверка гипотезы предполагает наличие ее альтернативы. Высказанная гипотеза признается справедливой, если ее статистический эквивалент адекватен совокупности данных с заданным уровнем значимости соответствующих критериев. При таких статистических экспериментах, определении параметров математической модели желательно часть исходных данных оставить для внешнего контроля, или после принятия решения провести дополнительные наблюдения. При контрольной проверке статистическая модель должна оказаться устойчивой, что будет свидетельствовать о верности выдвинутой гипотезы.

Поскольку для начальных этапов исследования характерна большая доля неопределенности в формулировке гипотез, вызванная недостаточной изученностью объекта, требуется большая осторожность и гибкость в выводах. Ориентировочные конкурирующие модели должны обладать способностью к адаптации по мере поступления новых сведений. Сбор данных и формирование модели должны оказывать друг на друга взаимное влияние, что позволяет часто избежать непредставительного, одностороннего или излишнего опробования.

С проверкой гипотез и принятием статистических решений тесно связаны задачи классификации и распознавания образов. Здесь существует несколько направлений и способов их реализации. Одни основываются на знании эталонов и предполагают этап обучения модели, другие автоматически сортируют наблюдения таким образом, чтобы выделить различающиеся между собой группы, но состоящие из близких внутри группы элементов. Каждый вариант разбивки наблюдений на группы требует проверки статистических гипотез о межгрупповых различиях и внутренней статистической компактности. Для пространственных переменных часто требуется еще и проверка связности отдельных элементов. Как правило, методы автоклассификации дают менее удовлетворительные результаты, так как относительно больше подвержены влиянию случайных ошибок. Классифицировать

ся могут как отдельные переменные, так и их совокупности. В последнем, многомерном случае большое значение имеет выбор набора переменных, отвечающих решаемой задаче и являющихся для нее информативными.

Статистическое описание объекта исследования, создание его математической модели имеет большое познавательное значение и во многом способствует формированию геологических концепций. Не менее важно и то, что статистические методы позволяют сделать прогноз и для слабо изученной области исследований и оценить его качество. Среди методов статистики наиболее распространены регрессионные методы прогноза по исходным данным или их отображениям, доступно изложенные в работах В. И. Романовского и др. Для пространственных или временных рядов детально разработаны экстраполяционные методы. Применяя математический аппарат прогнозирования следует помнить о том, что большинство статистических методов базируется на предположении об однородности объекта и прогноз за границы этой области может привести к грубым ошибкам. Наиболее успешно задачи прогнозирования решаются для тех случаев, когда об области прогноза имеются некоторые сведения. И если общие свойства неоднородности известны, то задача прогноза опять становится корректной, но уже в рамках адаптивных моделей, распознающих тип встречающихся нарушений однородности.

В условиях значительной неопределенности, недостаточности данных, весьма сложной ситуации эффективными могут быть различные методы экспертных оценок. Они во многом опираются на квалификацию и интуицию исследователей, их субъективные взгляды. Достоинство этих статистических методов в том, что обрабатывая по определенным правилам всю совокупность персональных оценок, они позволяют повысить качество выполняемых прогнозов, хотя частные оценки возможно давались и без достаточных оснований. Следует отметить, что в любой конкретной работе при обдуманном применении статистического анализа он приносит большую пользу. Исследователи, пренебрегающие хотя бы элементарными приемами математической обработки данных, много теряют не только в полноте использования материала, но и в надежности получаемых результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурич Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975.
2. Белевцев Я. Н. О происхождении рудообразующих растворов. — Acta geologica Academiae Scientiarum Hungarica. Tomus 14, p. 115—123, 1970.
3. Белевцев Я. Н. Метаморфогенное рудообразование. М., Недра, 1979.
4. Берзина И. Г., Берман И. Б., Гурвич М. Ю. Определение урана в минералах и горных породах по следам осколков деления. Инструкция. М., Мингео СССР, 1974.
5. Геология и генезис месторождений урана в осадочных и метаморфических толщах. М., Недра, 1980.
6. Гидрогенные месторождения урана. Основы теории рудообразования. Под ред. А. И. Перельмана/С. Г. Батулин, Г. В. Грушевой, О. И. Зеленова и др. М., Атомиздат, 1980.
7. Городницкий А. М., Зоненшайн Л. П., Мирлин Е. Г. Реконструкция положения материков в фанерозое. М., Наука, 1978.
8. Данчев В. И. Текстуры и структуры урановых руд экзогенных месторождений. М., Атомиздат, 1977.
9. Данчев В. И., Стрелянов Н. П. Экзогенные месторождения урана. Условия образования и методы изучения. М., Атомиздат, 1979.
10. Данчев В. И., Шумлянский В. А. Тектонический режим и стадийность экзогенного уранового рудообразования. — Сов. геология, 1981, № 11, с. 32—42.
11. Дубинчук В. Т. Прикладное значение электронной микроскопии в изучении минерального сырья. М., ОНТИ ВИЭМС, 1980.
12. Евсеева Л. С., Фомина Н. П. Окислительно-восстановительные свойства осадочных ураноносных пород. М., Атомиздат, 1965.
13. Евсеева Л. С., Перельман А. И., Иванов К. Е. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1974.
14. Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. Н., Моралев В. М. Глобальная тектоника, магматизм и металлогения. М., Недра, 1976.
15. Казанский В. И., Лаверов Н. П., Тугаринов А. И. Эволюция уранового рудообразования. М., Атомиздат, 1978.
16. Карпова Е. Д. Металлогения областей тектоно-магматической активизации. — В кн.: Проблемы региональной металлогении. Л., 1973, с. 62—101. (Тр. ВСЕГЕИ, т. 191).
17. Каширцева М. Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М., Недра, 1970.
18. Ковалев А. А. Мобилизм и поисковые геологические критерии. М., Недра, 1978.
19. Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования (на примере экзогенных эпигенетических урановых руд). М., Недра, 1975.
20. Металлогения урана континентальных блоков земной коры/Г. В. Афанасьев, С. В. Бузовкин, Б. Б. Голубев и др. Л., Недра, 1980.
21. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М., Недра, 1979.
22. Методы изучения осадочных пород. Т. I и II. Под ред. Н. М. Страхова. М., Госнаучтехиздат, 1957.
23. Молодые платформы, их тектоника и перспективы нефтегазоносности. Под ред. А. Л. Яншина. М., Наука, 1965.
24. Милановский Е. Е. Рифтовые зоны геологического прошлого и эволюция рифтогенеза в истории Земли. — В кн.: Роль рифтогенеза в геологической истории Земли. Новосибирск, 1977, с. 5—11.
25. Монин А. С. История земли. Л., Наука, 1977.
26. Образование месторождений урана. М., Мир, 1976.
27. Особенности геологии гидротермальных рудных месторождений. Отв. ред. Ф. И. Вольфсон. М., Недра, 1978.
28. Опыт изучения минералогии железа в зоне окисления урановых месторождений физическими методами/А. В. Коченов, Н. В. Добровольская, Г. М. Зайцева и др. — Литология и полезные ископаемые, 1977, № 5, с. 120—127.

29. *Перфильев А. С.* Формирование континентальной коры и металлогения. — Геотектоника, 1977, № 5, с. 56—70.
30. *Принципы* и методика геохимических исследований при прогнозировании и поисках рудных месторождений. (Методические рекомендации). Под ред. А. А. Смыслова, В. А. Рудника, Н. М. Динкова, А. И. Панайотова. Л., Недра, 1979.
31. *Прошляков Б. К., Кузнецов В. Г.* Литология и литолого-фациальный анализ. М., Недра, 1981.
32. *Радиогеохимические* исследования. Методические рекомендации. М., Мингео СССР, 1974.
33. *Распределение* радиоактивных элементов и их изотопов в земной коре. М., Недра, 1978.
34. *Рид С.* Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1979.
35. *Смирнов В. И.* Металлогения урана. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., 1963, с. 10—51.
36. *Смирнов В. И.* Металлогенический цикл. — Разведка и охрана недр, 1973, № 9, с. 1—5.
37. *Смирнов В. И.* Геология полезных ископаемых. — Изд. 3-е, перераб. и доп., М., Недра, 1976.
38. *Смыслов А. А.* Уран и торий в земной коре. Л., Недра, 1974.
39. *Смыслов А. А., Тугаринов А. И., Ронов А. Б.* Геохимическая зональность территории Советского Союза как результат направленной миграции радиоактивных элементов. — В кн.: Распределение радиоактивных элементов и их изотопов в земной коре. М., 1978, с. 4—18.
40. *Стрелянов Н. П.* Типы рудоконтролирующих зональностей на месторождениях урана в осадочных породах. — Геол. рудн. месторожд., 1982, № 2, с. 67—75.
41. *Тектоника* Северной Евразии. Объяснительная записка к тектонической карте Северной Евразии масштаба 1 : 5 000 000. Под ред. А. В. Пейве, А. Л. Яншина. М., Наука, 1980.
42. *Циглер В.* Металлотектоническая классификация месторождений урана. — В кн.: Образование месторождений урана. М., 1976, с. 678—698.
43. *Шумилин И. П.* Радиометрические анализы на сцинтилляционных детекторах и газоразрядных счетчиках. — В кн.: Химия урана. М., 1981, с. 464—474.
44. *Щеглов А. Д.* Металлогения срединных массивов. Л., Недра, 1971.
45. *Экзогенные* эпигенетические месторождения урана (условия образования)/ С. Г. Батулин, М. Ф. Каширцева, Г. В. Комарова и др. М., Атомиздат, 1965.
46. *Bostrom K., Fisher D. E.* Volcanogenic uranium vanadium and iron in Indian ocean sediments. — Earth and Planet., 1971, Vol. 11, p. 95—98.
47. *Degens E. T., Knoc F., Mickaelis W.* Uranium anomaly in Black Sea sediments. — Nature, vol. 269, 1977, p. 566—569.
48. *Gabelman I. W.* Orogenic and taphrogenic uranium concentration. — Recognition and evolution of uraniumiferous areas. Proceeding of a Technical Committee Meeting, Vienna, 1975. IAEA, Vienna, 1977, p. 109—119.
49. *Mc. Lennan Scott M., Taylor S. R.* Th and U in sedimentary rocks: crustal evolution and sedimentary recycling. — Nature, 1980, vol. 285, p. 621—624.
50. *Taylor D. M.* Distribution of speculative uranium resources. — Power Eng. (USA), 1980, 84, N 5, p. 83—85.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Часть I

Урановое рудообразование в осадочных и метаморфических толщах в процессе тектонического развития земной коры. Я. Н. Белевцев, В. И. Данчев, В. А. Шумлянский	5
1. Введение	5
2. Стадии развития земной коры в фанерозое и урановое рудообразование	6
3. Особенности развития дорифейских складчатых зон и урановое рудообразование	23
4. Эволюция уранового рудообразования в развитии земной коры	32

Часть II

Основные направления и методы исследования урановых месторождений в осадочных и метаморфических толщах	38
--	----

1. Методы структурно-тектонического анализа регионов, перспективных на месторождения урана	38
1.1. Типы тектонических структур; осадочные и вулканогенные формации чехла; процессы, благоприятные для образования экзогенных и полигенных месторождений урана. В. И. Данчев, Г. М. Комарницкий, В. Н. Левин, В. А. Шумлянский	38
1.2. Типы тектонических структур, благоприятных для образования метаморфогенных месторождений урана. Я. Н. Белевцев, Н. П. Гречишников, А. Н. Комаров	42
2. Геофизические методы, способствующие выявлению глубинного строения урановорудных объектов в осадочных и метаморфических толщах. Ю. В. Алтынцева, Г. М. Комарницкий, А. С. Серых, В. И. Шевченко	44
3. Геохимические методы выявления формаций, перспективных на уран. А. М. Жукова, Н. И. Комарова, А. А. Спиридонов, Г. М. Шор	53
4. Методы палеогеографического анализа; фации, благоприятные для уранового рудонакопления. А. А. Гойжевский, В. И. Данчев, В. Г. Кузнецов, А. Н. Шевнин	62
5. Использование палеогеохимических ландшафтных карт для прогнозирования эпигенетических месторождений урана. А. И. Перельман	74
6. Типы рудоконтролирующих зональностей на месторождениях урана в осадочных породах; их главнейшие признаки и методы выявления. М. Ф. Максимова, И. П. Сергеев, Н. П. Стрелянов, О. Е. Шевченко	77
7. Изучение эпигенетических изменений рудовмещающих осадочных пород. И. А. Кондратьева, Г. В. Комарова	86
8. Гидрогеохимические методы изучения уранового рудообразования в осадочных породах. А. К. Лисицин	95
9. Специальные геофизические методы изучения урановых месторождений. Ю. В. Алтынцева, А. С. Серых	98
10. Методы крупномасштабного специализированного картирования при поисках экзогенных и метаморфогенных месторождений урана. Н. П. Гречишников, А. Н. Комаров, С. Д. Ленкий	107
10.1. Радногеохимическое картирование на месторождениях урана. Н. И. Комарова, А. А. Спиридонов, Г. М. Шор	113
10.2. Методы картирования при прогнозировании пластово-инфильтрационных месторождений урана. Е. М. Шмариович	116
10.3. Методика составления крупномасштабных структурных карт месторождений урана в породах неметаморфизованного осадочного чехла. Б. Т. Кочкин	121

Лабораторные методы исследования руд и вмещающих пород	126
1. Руды экзогенных и метаморфогенных урановых месторождений и методы их изучения	126
1.1. Руды экзогенных и полигенных урановых месторождений. <i>М. Ф. Максимова</i>	129
1.2. Руды метаморфогенных урановых месторождений. <i>Н. Г. Корнева</i>	134
2. Радиографические методы исследования	134
2.1. Радиография штуфов, микрорадиография аншлифов и шлифов. <i>В. И. Данчев</i>	134
2.2. Методы изучения пород и минералов с помощью осколковой радиографии (Г-радиографии). <i>О. П. Елисеева</i>	137
3. Электронно-микроскопические методы изучения форм выделения урановых минералов и их соотношений в рудах. <i>В. Т. Дубинчук, А. В. Коченов, М. Ф. Максимова</i>	144
3.1. Методы приготовления препаратов неконсолидированных объектов при анализе образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)	144
3.2. Методы прицельного репликования	148
3.3. Электронная микрорадиография	151
3.4. Изучение урановой минерализации экзогенных инфильтрационных месторождений методами электронной микроскопии	153
4. Исследование тонкодисперсных урановых руд комплексом методов электронной микроскопии. <i>Л. Н. Белова, А. И. Гориков, О. А. Иванова, А. В. Сивцов</i>	158
5. Рентгеноспектральный локальный метод. <i>С. А. Авдонин</i>	175
6. Методы изотопно-геохимических исследований руд и вмещающих пород. <i>Ф. И. Березовский, О. В. Гнатенко, Ф. И. Жуков, В. Г. Иванова, И. З. Коростышевский, Д. А. Лесной, Л. Т. Савченко</i>	187
7. Изучение урановых, урансодержащих минералов и руд методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). <i>С. В. Геворкьян, Ф. И. Ракович</i>	203
8. Люминесцентные методы исследования руд и вмещающих пород. <i>А. Н. Таррацан</i>	208
9. Определение урана люминесцентным методом с таблеточным окончанием. <i>А. Н. Сергеев, Б. Я. Юфа</i>	211
10. Методы термобарогеохимии. <i>Е. И. Котов, С. В. Кузнецова, А. Д. Хотеев, Т. Л. Штейнштейндер</i>	213
11. Рентгеноспектральный метод определения урана, тория и сопутствующих элементов. <i>Ю. В. Хромов</i>	220
12. Определение окисляемости и восстановительной способности рудовмещающих пород. <i>А. К. Лисицин</i>	223
13. Определение степени окисленности урана и кислоторастворимого железа в руде. <i>А. К. Лисицин, Л. С. Шулик</i>	230
14. Применение ядерного гамма-резонанса для решения геолого-минералогических задач. <i>В. В. Коровушкин</i>	239
15. Метод радиационных дефектов. <i>А. М. Данилевич, А. Д. Кириков, В. В. Павшуков</i>	242
16. Методы изучения природного ураноносного органического вещества. <i>В. А. Успенский</i>	248
17. Исследование ураноносных углей в прозрачно-полированных шлифах и во фракциях. <i>З. А. Некрасова, Е. Г. Суцук</i>	257
18. Минералогическое изучение ураноносных битумов. <i>В. Ф. Пеньков</i>	263
19. Выделение и исследование поровых растворов осадочных пород и кор выветривания. <i>С. Г. Батулин</i>	268
20. Исследование нерадиоактивных газов в осадочных породах. <i>Г. В. Перевозчиков</i>	272
21. Методы изучения петрофизических и фильтрационных свойств пород и руд. <i>Г. И. Карасева, В. И. Николаенко</i>	277
22. Методы фотометрического анализа рудовмещающих пород и руд. <i>В. И. Данчев</i>	285

23. Методы химического определения урана и его элементов-спутников в породах и рудах. <i>В. Д. Сидельникова</i>	291
24. Методы пересчета результатов химических анализов рудовмещающих осадочных пород. <i>В. И. Данчев, Н. П. Стрелянов</i>	293
25. Перспективы и методы изучения минералов урана на электронном уровне. <i>И. В. Мельников</i>	300
26. Комплексный метод определения радия в рудовмещающих породах и рудах. <i>Б. Я. Юфа</i>	309
27. Методы статистической обработки наблюдений. <i>Ю. М. Фомичев</i>	313
Список литературы	319

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
УРАНОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИИ
В ОСАДОЧНЫХ
И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ
ТОЛЩАХ**

Редактор издательства *Л. С. Дмитриева*
Переплет художника *В. И. Казаковой*
Художественный редактор *Е. Л. Юрковская*
Технический редактор *Т. А. Герчикова*
Корректор *И. Н. Таранева*
ИБ 5059

Сдано в набор 21.06.84.	Подписано в печать 10.12.84.	T-22574.	Формат 60×90 ¹ / ₁₆ .
Бумага книжн.-журн.	Гарнитура «Литературная».		Печать высокая.
Усл. печ. л. 20,25.	Усл. кр.-отт. 20,25.	Уч.-изд. л. 24,70.	Тираж 2100 экз.
Заказ 1105/8937—4. Цена 1 р. 70 к.			

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19
Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

10. 806

4673

LIBRARY