

Ю. А. Фомин, Ю. Н. Демихов, Е. Г. Сущук

Поведение урана в процессах эволюции альбититовых месторождений Кировоградского мегаблока

*(Представлено академиком НАН Украины Е. А. Кулишом)**Розглянуто особливості поведінки урану в системі: докембрійські ураноносні альбітити та вміщуючі їх породи — мезокайнозойська зона гіпергенезу об'єктів — сучасні підземні і поверхневі води з метою прогнозування й пошуку поверхневих родовищ та вивчення техногенних ризиків.*

Рассмотрение эволюции альбититов, начиная со становления их в раннем докембрии как эндогенных урановорудных систем и заканчивая мезо-кайнозойским гипергенезом, включая формирование коры выветривания и позднюю окислительно-восстановительную минерализацию, позволяет отнести их к уникальной природной лаборатории. Помимо совершенствования теории рудообразования и всестороннего учета техногенных факторов мы эти месторождения предлагаем рассматривать как потенциальный источник новых поверхностных концентраций урана и естественную модель долговременного “хранилища” радиоактивных веществ. В статье приводятся данные о поведении урана в альбититах и вмещающих их породах, а также в зонах их гипергенеза.

Объекты исследования — месторождения урана альбититовой формации — расположены в пределах разных тектоно-метасоматических зон, которые отличаются пространственным положением относительно гранитно-купольной структуры Кировоградского мегаблока. Общим для всех месторождений является принадлежность исходного эдукта к одному литолого-стратиграфическому уровню в рамках ингуло-ингулецкой серии [2], проявление ультраметаморфизма и сингранитизационного кремне-калиевого метасоматоза, а также связь альбититов с зонами объемно-линейного катаклаза и сопровождавшего их диафтореза как структурной основой.

Изотопный возраст альбититовых месторождений составляет 1835–1750 млн лет [1]. Богатое комплексное Вi–U оруденение рудопроявления Обгонного (северный фланг Мичуринского поля) датировано как 350 млн лет, что может свидетельствовать о постальбититовой регенерации урана.

Содержание урана в рудной массе. Содержание урана на изученных месторождениях (табл. 1) подчиняется общей тенденции с изменением (г/т): от 1–53 во вмещающих породах и 1–65 в безрудных альбититах до 20–293 в слабрудных альбититах и 325–11128 в кондиционных рудах. Особо следует подчеркнуть наличие в рудных зонах регенерированных локальных проявлений урана и сопутствующих элементов, не связанных с альбититами (рудопроявление Обгонное). В Вi–U рудах этого проявления содержание U в тектонической глинке достигает ураганного — около 15,5%, в полосе 10–20 см от рудной жилы количество U составляет 0,03–0,05% [1], т. е. соизмеримо с промышленным. В составе элементов-спутников урана в альбититах отметим высокие (вплоть до промышленных значений) концентрации Th, Pb, V, Be, Ni, Mo, Zr, Ba, Sr, Zn, а также (в ряде объектов) Au, Ag и Bi.

Формы нахождения урана в рудной массе. Среди них можно выделить: собственно минералы U (браннерит, уранинит, настуран, коффинит, давидит и другие); высокорadioактивные акцессорные минералы (циркон, монацит, сфен, апатит) с U в виде изоморфной примеси; а также уран, рассеянный в порообразующих минералах и мобилизованный вторичными процессами.

Обращают на себя внимание следующие обстоятельства. Во-первых, на всех изученных месторождениях проявлена как первичная, так и вторичная урановая минерализация, представленная весьма широко и разнообразно, причем одни и те же минералы образуют разные генерации в составе новообразованных и регенерированных минеральных ассоциаций. Во-вторых, среди перечисленных форм отсутствуют те, в которых U сохранял бы полную инертность: даже такие акцессорные минералы, как циркон и монацит обнаруживают признаки регенерации с перераспределением урана [1]. В-третьих, значительная часть урана во всех блоках пород может быть отнесена к “подвижной”, или обладающей достаточно высокой миграционной способностью. Это, в частности, уран в форме относительно равномерного, в той или иной степени диспергированного (атомарного, по В. И. Вернадскому, или молекулярного) рассеяния в плагиоклазах, микроклине, кварце. Что касается биотита, амфиболов и пироксенов, то, по крайней мере, для части U в этих минералах предполагается сорбционная форма; в биотите, кроме того, возможны тонкие включения акцессориев и различные варианты изоморфизма. Наиболее простым объяснением повышенного количества U в магнетите и гематите является предположение о механическом захвате его атомов. Такой U может дать существенный вклад в его “подвижные” формы: исходя из значительных объемов вмещающих пород, не менее половины всего его количества, из них 15–25% (по нашим данным) — это U вполне подвижный. К урану, мобилизованному вторичными процессами, следует отнести так называемый “сорбированный” уран, присущий всем урановым месторождениям. Широким распространением пользуются сорбционные накопления урана на Мичуринском и Новокопстантиновском месторождениях, где они связаны с гидроокислами железа (гематитом, гидрогетитом, гидрогематитом), цоизитом, гидробиотитом, лейкоксеном, хлоритом и гидрослюдами (вероятно, карбонатами) [1]. Характерны сорбционные образования урана и в связи с сульфидной минерализацией — с пиритом. Наши исследования с помощью трековой f -радиографии подтвердили этот вывод также для альбититов и вмещающих пород Севериновского и Ватутинского месторождений. Важно обратить внимание на участки проявления преальбититовых хрупких дефор-

Таблица 1. Среднее содержание и вариации (в скобках) урана (г/т) в урановых рудах и вмещающих породах альбититовых месторождений

Месторождение	Вмещающие породы	Альбититы безрудные	Непромышленные руды	Промышленные руды
Севериновское	6,4 (1–22)	13,0 (1–57)	197,7 (101–288)	2409,6 (341–11128)
Мичуринское	10,0 (5–15)	20,3 (7–52)	80,3 (20–180)	835,0 (325–1670)
Северо-Коноплянское	9,2 (1–27)	15,6 (1–48)	138,8 (57–258)	1060,5 (350–2041)
Юрьевское	14,2 (1–40)	25,1 (7–57)	90,1 (37–167)	1092,0 (355–3506)
Ватутинское	15,9 (3–53)	17,9 (5–65)	142,2 (52–293)	2060,4 (377–5140)
Новокопстантиновское	4,8 (0,5–14)	20,8 (0,4–56)	151,0 (51–248)	1449,4 (568–4470)

Примечание. Содержание U приведено для Мичуринского и Новокопстантиновского месторождений по результатам опробования ГПП “Кировгеология” с использованием материалов В. Ф. Лапусты; для остальных месторождений — по данным Ю. А. Фомина.

маций и диафтореза с замещением исходных минералов новообразованиями хлорита, эпидота, клиноцоизита, кальцита, гематита, лейкоксена. Такие образования широко развиты на всех изученных месторождениях ураноносных альбититов, где играют роль структурно-литологической основы. Будучи безрудными, диафториты, тем не менее, часто содержат уран в повышенных количествах — первые десятки г/т, причем уран таких зон характеризуется увеличением доли подвижных форм [3]. В целом сорбционная форма урана обладает высокой миграционной способностью и характерна для вторичных минералов во всех блоках пород, включая вмещающий эдукт, диафториты и альбититы (безрудные, слаборудные и рудные). Она является одним из основных источников урана подземных и поверхностных вод и почв и может формировать его поверхностные концентрации.

Поведение урана в процессах выветривания. Мезозойская кора выветривания в этой части щита имеет хорошо развитое трехчленное строение [4, 5] с выделением в вертикальном профиле (сверху вниз) зон каолиновой, гидрослюдисто-каолиновой и дезинтеграции. Для верхней зоны характерны окислительные слабо кислые (pH 6,0–6,5) условия; для нижних, начиная с низов гидрослюдисто-каолиновой зоны, которая часто совпадает с зеркалом трещинных вод, более восстановительные щелочные (pH 7,5–8,0) [4]. Поведение U, как и других элементов с переменной валентностью (Mn, Mo, V, Be), характеризуется выносом из зоны окисления и относительным временным накоплением на восстановительном барьере в промежуточных зонах. Наши расчеты (табл. 2) показывают, что при этом U во всех зонах ведет себя, как элемент подвижный, склонный к рассеянию, по величине коэффициента геохимической подвижности он, действительно, близок к Mn, Ni, Co, Cr, V, Mo и Ba. Доля вынесенного из разных зон урана составляет 25–42% (0,11–0,19 г/м³), будучи в абсолютном выражении максимальной в каолиновой зоне.

Специфика коры выветривания отдельных месторождений, при сохранении особенностей ее строения, связана с ее перекрытием песчано-глинистыми отложениями бучакской свиты среднего эоцена с обилием углефицированных растительных остатков. Если профиль допалеогеновой коры имел типичный окислительно-восстановительный характер (в зависимости от уровня грунтовых вод), то вследствие указанного перекрытия обстановка изменилась на восстановительную с формированием по всему профилю соответствующих ассоциаций, включая минералы Fe²⁺: дисульфиды, карбонаты и оксиды. Последующее понижение базиса эрозии способствовало наложению на восстановленные породы более молодого окисления с сульфатами (гипс, радиобарит, англезит), фосфатами, ванадатами, гидроокислами железа [1, 5].

Таблица 2. Поведение урана в коре выветривания гранитов Украинского щита (в основу расчетов положены исходные данные Ю. Г. Герасимова и др. [4])

Зоны коры выветривания	Объемный вес, г/см ³	Содержание U, 10 ⁻⁴ %	Kк	Ki	Вынесенный U, г/м ³	Вынесенный U, %
1	1,58	0,07	0,58	2,37	0,19	41,7
2	1,81	0,09	0,75	1,89	0,14	25,0
3	2,35	0,08	0,67	1,75	0,11	33,3
4	2,50	0,12	1	1	—	—

Примечание. Зоны коры выветривания: 1 — каолиновая; 2 — гидрослюдисто-каолиновая; 3 — дезинтеграции; 4 — материнских пород. Kк — коэффициент концентрации или отношение среднего содержания элемента в той или иной зоне коры выветривания к среднему содержанию этого элемента в исходных кристаллических породах; Ki — коэффициент геохимической подвижности элемента относительно Ti (В. И. Потчаренко, Ю. А. Фомин и др., 1985).

Так, на Мичуринском месторождении сохранившаяся кора маломощна (до 5–10 м), эрозийные окна в перекрывающих ее бучакских терригенно-углистых отложениях способствовали проникновению кислородсодержащих вод, и соответственно окислению, на значительные глубины. Здесь первичных руд без следов окисления не встречено, хотя в приповерхностных частях рудных залежей вполне могут присутствовать первичные минералы. В районе Новоконстантиновского месторождения общая мощность мезо-кайнозойских отложений составляет 20–120 м. На границе каолиновой зоны с бучакским горизонтом отчетливо проявлена вторичная сульфидизация с замещением углистого материала дисульфидами Fe. Гидрослюдистая зона здесь фиксируется постепенной сменой каолинита монтмориллонитом, но специфической ее особенностью является присутствие сидерита. Важно отметить также примесь минералов Fe и S в разных формах: пирит, марказит, магнетит, мартит, вюстит, радиобарит. Зона дезинтеграции с горизонтом структурного элювия в основании представлена измененными альбититами, в составе которых, наряду с реликтами исходных минералов, а также новообразованных каолинита и монтмориллонита, встречаются все те же сидерит, радиобарит, пирит, вюстит, магнетит. Трещиноватые альбититы с сохранившимися щелочными темноцветными минералами, хлоритом, гидрослюдой, монтмориллонитом, сидеритом могут распространяться на глубины до 200 м и более. Урановые же минералы, относимые к зоне гипергенеза, описаны на глубинах до 1000–3500 м, с выделением различных по морфологии, времени и условиям формирования составляющих [1]. Это участки древнего (допалеогенового) восстановительного эпигенеза с гидроокисно-силикатным составом урановых руд; два уровня молодого (послесреднеэоценового) уранового обогащения с оксидами, силикатами и фосфатами U^{4+} вместе с сидеритом в подошве бучакских отложений и в основании коры ниже уровня грунтовых вод; проявления неоген-четвертичного окисления с развитием фосфатов, ванадатов, силикатов и оксидов U^{6+} . Обычные явления телескопирования свидетельствуют о быстром изменении уровня грунтовых вод, что препятствовало формированию полно проработанной зоны окисления. Восстановление урана на сероводородных и карбонатных барьерах могло происходить на всех месторождениях альбититов. Последующие неоген-четвертичные процессы окисления и эрозии зачастую приводили к разрушению углистых отложений среднего эоцена и зоны уранового обогащения.

С учетом взаимосвязи U и CO_2 , как важнейшего геохимического фактора гидротермального урановорудного процесса, перераспределение урана в условиях гипергенеза И. Г. Минеева [1, 5] связывает также с карбонатной системой. Отмечая цикличность процессов концентрации и выщелачивания урана, как и функционирования буферной карбонатной системы, влияющей на поведение элемента, она предполагает своеобразный круговорот или цикл урана, который проявлялся неоднократно, начиная с протерозоя и поныне. Это подтверждается тем, что на Украинском щите установлено несколько эпох корообразования, начиная с позднего протерозоя, чему способствовали относительно стабильный тектонический режим, палеогеографические условия, а также сводовая структура центральной части щита. Последующие многоэтапные эрозийные процессы этого свода препятствовали накоплению мощных толщ элювия, и в настоящее время кристаллическое основание перекрывают главным образом мезозойские коры, а реликты остаточных кор, включая линейные, более древнего возраста сохранились лишь на склонах щита и в некоторых депрессионных структурах.

Поведение урана в водах. Опробование самоизливающихся скважин, колодцев, родников и малых водотоков района Кировограда (Ю. Н. Демихов, Н. А. Викторова, 1978)

зафиксировало в 19 источниках из 31 гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-сульфатный состав вод; в одном колодце вода определена как гидрокарбонатно-хлоридная. Воде остальных 12 источников присущ сульфатный, хлоридный или смешанный состав. Из катионов преобладающим развитием пользуется Ca (17 источников), менее характерен Na (10), Mg установлен только в четырех (в трех из них воды хлоридные). Эти, ранее не публиковавшиеся, материалы свидетельствуют о проявлении здесь черт как лесостепного, так и степного ландшафтов [6]. Значения рН вод лесостепной и степной зон (в границах [6]) определены Ю. Н. Демиховым как 5,0–8,0. В среднем рН вод степного ландшафта несколько выше по сравнению с лесостепью: 6,6 по 42 источникам и 6,1 по 48 источникам соответственно. Щелочные воды с рН 7,5–8,0 установлены в реках Южный Буг, Черный Ташлык, Ингулец и ряде колодцев, всего 8 источников по южному (более засушливому) обрамлению урановорудного района.

Содержание дейтерия, судя по измерениям δD воды 167 источников района, меняется в очень широком диапазоне ($-101 \dots -54$, в среднем $-82,7\%$). Тенденция облегчения воды по дейтерию в ряду поверхностные водотоки — колодцы глубиной 2–35 м — скважины глубиной до 350 м может быть объяснена двумя эффектами: испарением части влаги на поверхности и/или запаздывающим водообменом на глубине. То и другое следует учитывать при гидрогеохимическом мониторинге района. Важно отметить также отличие по изотопному составу водорода щелочных вод. Так, среднее значение δD H₂O ($\%$) указанных восьми источников с рН 7,5–8,0 равно $-74,7$ ($-88 \dots -62$). Нейтральные и кислые воды (рН 5–7) остальных 76 источников характеризуются в среднем более легкой (по водороду) водой: $-82,6$ ($-101 \dots -54$); разница между нейтральными и кислыми водами незначительна.

Концентрация U (10^{-6} г/л) в подземных и поверхностных водах окрестностей Кировограда, по данным тех же исследователей, варьирует в пределах 0,6–34 с одним исключением. В пробе из скв. 1016 (г. Кировоград) она повышается до 228. Полученные результаты соответствуют сведениям о ураноносности трещинных вод центральной части Украинского щита [7], согласно которым содержание урана (в этих же единицах) повышается от 1–5 в Полесье до 10–50 в центральной части щита и далее до 50–100 в Среднем Приднепровье и Приазовье. Основные факторы, определяющие такую закономерность — это условия питания подземных вод (снижение количества атмосферных осадков и увеличение испарения), а также изменение их состава и общей минерализации: от гидрокарбонатно-кальциевого (0,1–0,5 г/л) через сульфатно-гидрокарбонатный (1–2 г/л) до хлоридно-сульфатного (2–5 г/л). Отмечается отсутствие четкой количественной зависимости содержания урана в водах от таковых в породах [7], однако, на наш взгляд, судя по приведенным в этой работе данным, можно говорить об отчетливом повышении количества U в водах, связанных с графитсодержащими гнейсами все того же литолого-стратиграфического уровня [2].

Важнейшей гидрогеологической особенностью района урановорудных альбититов является формирование грунтовых вод в пределах главного водораздела систем рек Днепр — Южный Буг с питанием водоносных горизонтов палеогена водами песчано-глинистых отложений плиоцена [1], содержащими достаточно высокое количество U — $12 \cdot 10^{-6}$ г/л в среднем для степной ландшафтной зоны. В трещинных водах количество U увеличивается по мере продвижения вод от водораздельных участков ($10 \cdot 10^{-6}$ г/л) к областям транзита и местам разгрузки ($30 \cdot 10^{-6}$ г/л). В участках развития коры выветривания, особенно по породам с повышенным содержанием урана, концентрация его в трещинных водах

повышается в среднем до 70, достигая $150\text{--}300 \cdot 10^{-6}$ г/л, т.е. в 6–25 раз по сравнению с водами четвертичных отложений. В кислородных водах около урановых руд она может достигать $n \cdot 10^{-2}$ г/л [8].

Преобладающими формами миграции U в водах разного характера минерализации являются анионные формы в виде ди- и трикарбонатуранила: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [9]. Сульфатные и хлоридные ионы в таких водах не имеют существенного значения, их можно не учитывать даже в сульфатных и хлоридных водах. Осаждение урана из пластовых вод происходит при разрушении уранилкарбонатных комплексов в результате окислительно-восстановительных реакций. Величина Eh начала осаждения колеблется от 0 до $-0,2$ в в зависимости от концентрации урана в растворе, величины и характера общей минерализации воды, а также от значений pH и количества HCO_3 -иона. Смена окислительных условий восстановительными сопровождается резким уменьшением Eh подземных вод от высоких положительных значений ($+0,5 \dots + 0,07$ в) до отрицательных ($-0,08$ в) и таким же резким снижением в воде количества урана. Расчетная величина Eh (равновесная с твердой фазой UO_2) при этом везде отрицательная ($-0,03 \dots -0,2$ в) [9]. Аналогично изменяется окислительно-восстановительный потенциал современных подземных вод урановорудных альбититов [5]. Среди рудничных вод, которые находятся в контакте с минералами, содержащими элементы переменной валентности (в основном Fe), по величине Eh выделяются: окислительные ($+0,05 \dots + 0,25$ в); восстановительные ($-0,05 \dots - 0,24$ в) и переходные ($+0,05 \dots - 0,05$ в). Хорошими сорбентами урана являются глинистые минералы, органические вещества, фосфориты, сульфиды и электроположительные гидроокислы Fe; отчетливо трассирует осаждение урана карбонатное вещество.

Эволюционный подход к исследованию ураноносных альбититов способствует выяснению путей концентрации и рассеяния U в процессах как постальбититового гипергенеза, включая современный, так и техногенеза.

1. *Генетические* типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я. Н. Белевцев, В. Б. Коваль. – Киев: Наук. думка, 1995. – 396 с.
2. *Фомин Ю. А., Демидов Ю. Н.* Изотопный состав углерода и серы раннепротерозойских пород центральной части Украинского щита // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 123–129.
3. *Фомин Ю. А.* Генетическое соотношение золотого и уранового оруденения Кировоградской тектоно-метасоматической зоны // Геохімія та екологія. – 2006. – Вип. 12. – С. 11–18.
4. *Герасимов Ю. Г., Сонкин Л. В., Завьялова Н. Н.* Распределение радиоактивных и малых элементов в коре выветривания чудново-бердичевских гранитов Украинского щита // Радиоактивные элементы в горных породах. Ч. I. – Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1972. – С. 49–50.
5. *Минеева И. Г.* Минералого-геохимические аспекты формирования ураноносных альбититов докембрия // Сов. геология. – 1986. – № 3. – С. 87–93.
6. *Мицкевич Б. Ф.* Геохімічні ландшафти Українського щита. – Київ: Наук. думка, 1971. – 174 с.
7. *Закономерности* образования и размещения урановых месторождений Украины / Отв. ред. Я. Н. Белевцев. – Киев: Б. и., 1968. – 763 с.
8. *Геология* и генезис месторождений урана в осадочных и метаморфических толщах. – Москва: Недра, 1980. – 270 с.
9. *Лисицин А. К.* О формах нахождения урана в подземных водах и условия его осаждения в виде UO_2 // Геохимия. – 1962. – № 9. – С. 763–769.

*Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины и МЧС Украины, Киев*

Поступило в редакцию 18.05.2009

Yu. A. Fomin, Yu. N. Demikhov, E. G. Sushchuk

Uranium behavior in the evolution processes of albitite deposits of the Kirovograd megablock

The peculiarities of uranium behavior in the system: uranium-bearing albitites and host rocks (Precambrian) – zone of hypergenesis (Meso-Cenozoic) – present-day underground and superficial waters are examined with the aim of prognosis and search for surficial deposits and the researching of technogenic risks.