

К ГЕОХИМИИ УРАНА В РУСЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГИДРОСЕТИ ГОРНО-ТАЕЖНОЙ МЕСТНОСТИ

Ю. Н. Капков

На исследуемых участках горно-таежной местности развиты в основном изверженные породы гранитоидного ряда. Все участки расположены в типично гумидной зоне. Долины рек и ключей залесены, часто заболочены, в русловых отложениях — обилие органического вещества в виде опавших листьев, хвои и т. п. Рельеф среднегорный, но достаточно сильно изрезанный. Обнаженность плохая, элювиально-делювиальные отложения среднеобломочного характера с небольшим (до 20 см) почвенным слоем. Мощность рыхлых образований обычно не превышает 2—3 м. Плоские вершины часто заболочены.

В районе исследований выявлены потоки рассеяния с содержанием урана до 0,1%. Как известно, потоки рассеяния урана, развитые в поле гранитоидов, являются для интерпретации наиболее сложным случаем. Для изучения условий и процессов, приведших к формированию потоков рассеяния, в конкретной обстановке экспериментами установлены распределение урана в различных фракциях русловых отложений гидросети и элювиально-делювиальных образованиях, роль органических веществ в процессе формирования потоков и ореолов рассеяния урана, распределение и подвижность урана в коренных породах.

Пробы аллювиальных и элювиально-делювиальных отложений на фракции по крупности зерна разделяли методом седиментационного анализа отмучиванием и ситованием. Первоначальная навеска проб обычно 250—300 г. Правильность выбранной методики анализа и экспозиций отмучивания подтверждена на нескольких пробах, для которых с помощью окулярного микрометра проверены размеры частиц выделенных фракций. При разделении проб донных осадков иногда можно выделить еще одну фракцию, представленную всплывшими на поверхность воды остатками листьев, хвои и т. п. Эти органические вещества, как показывает изучение под биноклем, составляют лишь небольшую часть более тяжелой, глубокопереработанной гуминовыми кислотами и бактериями органики, присутствующей во всех фракциях.

При седиментационном анализе после декантировки отбирали пробу воды для определения в ней концентрации урана. В каждой пробе центрифугированием (в бромформе в течение 1,5 ч при 1000 об/мин) выделяли тяжелую часть одной из фракций (чаще 0,10—0,25 и 0,05—0,10 мм). После разделения в каждой фракции люминесцентным методом определяли содержание урана при различных способах химической обработки: разложении в царской водке; кислот-

ной вытяжке (2% НС); содовой вытяжке (5% Na_2CO_3); водной вытяжке (дистиллированной воде). После центрифугирования тяжелую часть фракции (удельный вес более $2,9 \text{ г/см}^3$) сначала подвергали минералогическому, а затем люминесцентному анализу, легкую часть анализировали только люминесцентным методом. Всего было подвергнуто разделению 35 проб. Как следует из табл. 1, основная масса

Таблица 1

Состав проб по размерам частиц (% от общего веса пробы)

Характер пробы	Органика всплывшая (вд. вес < 1)	Размер частиц фракций, мм					
		0,01	0,01—0,05	0,05—0,10	0,10—0,25	0,25—0,50	> 0,5
Аллювиальные	6,0	5,0	35,0	31,0	14,5	5,0	3,5
Элювиально-делювиальные	0,5	9,0	31,0	25,0	12,0	11,0	11,0

проб русловых отложений (66%) и проб из элювия-делювия (56%) состоит из фракций 0,01—0,10 мм. В пробах элювиально-делювиальных отложений количество фракций > 0,1 больше (34,5%), чем у донных осадков (23%), что объясняется генетическими особенностями этих образований. В то же время в элювиально-делювиальных отложениях количество фракций < 0,01 мм увеличено почти в два раза (9 и 5%). В этих пробах фракция < 0,01 мм возможно состоит в значительной мере из субколлоидов и грубых коллоидов, которые фиксируются по характерной опалесценции фильтрата, сохраняющейся после двух-трехкратных фильтрований. Полученный фракционный состав целиком согласуется с данными Н. М. Страхова, Н. Г. Бродской, М. М. Князева [1954].

Следовательно, подавляющая масса обломочного материала представлена тонкозернистыми кластическими частицами, переносимыми в виде тонких взвесей, отвечающих тонким алевритам (0,1—0,01 мм) или пелитам (< 0,01 мм). Грубозернистый материал играет сравнительно ничтожную роль. Содержание урана в тяжелых частях фракций (с удельным весом > 2,9) колеблется от 3—6 до $320 \cdot 10^{-4}\%$. Выход тяжелой фракции изменяется от 0,0004 до 0,1 г и составляет обычно сотые доли процента от первоначальной навески до центрифугирования, повышаясь в редких случаях до 0,5—1%. Наличие урансодержа-

Таблица 2

Содержание U в некоторых акцессорных минералах

Минерал	Содержание U, $10^{-4}\%$	Порода, из которой выделен минерал
Биотит	600	Инъекционные сланцы
Сфен	500	Лейкократовые граниты
Монацит	8000	Кристаллические сланцы и биотитовые граниты
Циркон	8000	То же
Монацит	2500	Биотитовые порфиroidные граниты
Циркон	1000	То же
Циркон	700	Биотитовые и лейкократовые граниты

щих акцессорных минералов в тяжелых фракциях подтверждали анализы проб характерных пород района (табл. 2). Поскольку исследо-

ванные минералы входят в состав тяжелых фракций донных осадков. Их доля по весу будет еще меньше, чем в коренных породах.

Разубоживание легкой частью материала тяжелой фракции колеблется от 50 до 5000 раз. Таким образом, даже при максимальном содержании урана в тяжелой фракции (0,03%) доля активности в общем балансе концентрации урана в пробе за счет тяжелой части фракции, а тем более урансодержащих акцессорных минералов, будет настолько незначительна, что ею ни в коем случае нельзя объяснить появление 0,05—0,08% урана, часто встречающихся в средних пробах русловых отложений.

Следовательно, урансодержащие акцессорные минералы со степенью дисперсности $> 0,01\text{--}0,05$ мм (предел обычного минералогического определения и основная масса пробы) не могут служить причиной повышенной концентрации урана в пробах русловых отложений гидросети. Как видно из табл. 3, большая часть урана приходится на фракции, которые составляют основу материала проб.

Таблица 3

Распределение содержания U по фракциям, %

Характер пробы	Органика всплывшая	Размер частиц фракций, мм				
		0,01*—0,05	0,05—0,10	0,10—0,25	0,25—0,50	>0,5
Аллювиальные	127	102	127	89	50	40
Элювиально-делювиальные	113	96	87	83	27	10

* Содержание U во фракции $< 0,01$ в обоих типах проб принято за 100%.

Степень извлечения урана почти из всех фракций для каждой вытяжки примерно одинакова (табл. 4). Наибольший процент извлечения дает содовая вытяжка, которая легче образует с ураном более подвижные комплексные карбонатные соединения. Высокая степень извлечения (70—80%) 5-процентным раствором соды позволяет предположить, что уран находится в пробах в наиболее подвижном шестивалентном состоянии. Если четырехвалентный уран и присутствует, то в незначительных количествах.

Таблица 4

Средний процент извлечения U

Фракция	Средний % извлечения U вытяжками			Кэфф. обогащения
	кислотной	содовой	водной	
Органика всплывшая	47	80	14	2,1
0,01	38	68	14	1,4
0,01—0,05	48	68	10	1,4
0,05—0,10	47	67	11	1,4
0,10—0,25	52	70	14	1,4
0,15—0,50	41	58	10	1,2
0,50	33	41	3	1,3

Примечания. 1. За 100% принят результат анализа при полной химической обработке. Навеска после прокаливании.

2. Средний % извлечения = $\frac{\text{Результат вытяжки}}{\text{Результат полного анализа}}$ · Навеска после прокаливании.

3. Коэффициент обогащения = $\frac{\text{Полный анализ. Навеска после прокаливании}}{\text{Полный анализ. Навеска до прокаливании}}$.

Результаты водных вытяжек убедительно свидетельствуют о несомненном наличии типично солевой фазы потока в аллювиальных пробах. Поскольку извлечения производились дистиллированной водой, то полученные 10—14% приходится, очевидно, на наиболее легко растворимую часть солевой фазы. Более или менее устойчивый коэффициент обогащения обусловлен примерно одинаковым количеством органического вещества во фракциях. Это подтверждают потери веса при прокаливании. Потеря веса вызвана в основном выгоранием органики (при сухой пробе). Органические вещества в основных фракциях составляют около половины всей массы пробы (40%), сокращаются до трети и, очевидно, менее в более грубых фракциях.

Роль органики в связывании урана и влияние явлений сорбции и десорбции в донных осадках исследовали следующим образом.

1. При фракционном анализе либо специальным отбором в сухом состоянии, либо с поверхности воды отбирали органические вещества и анализировали на уран. Во всех случаях органическое вещество содержало уран в количествах, аналогичных общему содержанию в пробе. Степень обогащения при сжигании примерно равна 2. Кислотные и щелочные вытяжки извлекали от 50 до 100% находящегося в органике урана, вытяжка дистиллированной водой — от 5 до 30% (в среднем 14%). Отобранные на двух участках своеобразные «этажные» пробы содержали следующие концентрации урана: переработанные опавшие листья — $1000 \cdot 10^{-4}\%$; ил под листьями — $800 \cdot 10^{-4}\%$; песчаная фракция под илом $30 \cdot 10^{-4}\%$. Такие содержания урана в «этажных» пробах обусловлены повышенной концентрацией урана в источниках, вытекающих из зон дробления в гранитах. На одном участке вода содержала урана $3 \cdot 10^{-6}$ г/л, на другом $3 \cdot 10^{-5}$ г/л * при фоне порядка $1 \cdot 10^{-7}$ г/л и примерно аналогичном гидрохимическом составе. По этажным пробам, отобранным непосредственно у выхода источников — в 1—2 м вниз по течению — установлена морфология, типичная для потока. Уран концентрировался, очевидно, за счет сорбции и осаждения из воды в верхних, наиболее иловатых, богатых органикой частях разреза. Ниже, в песчаных фракциях отложений, его содержание резко падает и снижается до нормального ($2\text{—}3 \cdot 10^{-4}\%$).

Кроме того, отмечено, что верхние части элювия-делювия (до 0,5—1,0 м) резко обеднены металлом, а затем его содержание медленно повышается с глубиной (с 1,0—1,5 м). Эта закономерность базируется на данных бортового опробования канав и шурфов, пройденных в различных участках района. Следовательно, практическая глубина отбора проб в рыхлых отложениях для уверенной фиксации ореолов рассеяния урана оказалась равной минимум 1,0—1,2 м.

2. Навеску иловатой пробы донных осадков (4 г) с содержанием $800 \cdot 10^{-4}\%$ урана помещали в колбу, заливали 400—450 мл речной воды при pH, равной 6,4—6,6. Химический состав воды при очень слабой минерализации — гидрокарбонатный, натриево-магниевый-кальциевый, т. е. аналогичный составу вод источников и ручьев в районе развития потоков. После одного-двух дней экспозиции воду сливали и в ней определяли концентрацию урана, а навеску заливали новой порцией воды. При этом получены следующие результаты (содержание урана в воде до опыта $1 \cdot 10^{-7}$ г/л):

Экспозиция, ч	40	24	31	44	72	26	140	48	48
Концентрация U, 10^{-6} г/л	4,6	4,6	4,2	4,8	4,3	1,4	1,4	1,4	2,4

* Состав воды по Курлову, соответственно, $M_{0,42} \frac{HCO_{100}^3}{Ca_{88}Mg_{32}}$ и $M_{0,3} \frac{HCO_{100}^3}{Ca_{97}Na_{23}Mg_{10}}$.

Навеску той же пробы весом 6,5 г заливали 1 л той же воды (рН-6,6). Через различные интервалы времени сливали по 200 мл, в каждой порции определяли содержание урана, остальную воду оставляли в колбе:

Экспозиция, день	2	4	7	11	27
Концентрация U, 10^{-6} г/л	1,0	2,6	2,6	4,6	39,0

Во всех пробах воды, собранных после отмучивания фракций, отмечена повышенная концентрация урана. В речной воде, содержащей обычно около $1 \cdot 10^{-5}$ г/л металла, после отмучивания (в зависимости от содержания урана в пробах) концентрация урана возрастала от $3 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Таким образом, природные воды района обладают способностью выщелачивания урана из материала донных осадков. В застойной воде рассматриваемого гидрохимического состава рН медленно изменяется от слабокислой, через нейтральную, до слабощелочной реакции. Как показывают опыты, часть урана, в обычных условиях легко переходит в раствор из материала донных осадков. При этом отмечена положительная пропорциональность между содержанием урана в пробе и его концентрацией в воде. Наблюдается и обратное явление, когда уран, находящийся, вероятно, в виде истинных и коллоидных растворов в водах источников и ручьев сорбируется органическим материалом.

Наличие в природных водах района рН от 6,0 до 6,6 в проточной воде и изменение его в застойной воде от 6,6 до 7,9, относительно хорошая выщелачиваемость урана кислотными и щелочными вытяжками, соответствующих слабокислой и слабощелочной обстановке, а также различная сорбция урана органикой, уже подвергнутой обработке разными гуминовыми кислотами, подтверждают выводы о связывании урана гуминовыми кислотами [Манская, Дроздова, Емельянова, 1956].

Все это дает возможность поставить различную концентрацию урана в иловатом, пелитовом материале, богатом органическими остатками, в зависимости от условия нахождения, а следовательно и условий отбора проб. Застойные воды, заводи, заболоченные участки, где, как правило, повышена концентрация урана в пробах донных осадков, характеризуются, очевидно, обстановкой, близкой к нейтральной, и переходом в слабощелочную. Для источников, проточных вод в условиях района характерно $\text{pH} \approx 6,2 \div 6,4$, т. е. слабокислая реакция, которая способствует переносу ураниловых органических соединений. Поскольку изменение рН от 6 до 8 зависит от времени года, колебаний количества выпадающих осадков, то меняется и количество урана, переносимого в указанной форме. При этом не исключена возможность наличия условий как для длительного накопления, осаждения урана, так и для многократных выщелачиваний и переотложений его из материала русловых отложений гидросети.

Органоминеральные соединения обладают большой подвижностью в широком диапазоне значений реакций среды. При кислой реакции в подзолистых почвах они переносятся из верхних горизонтов в виде высокодисперсных зольей. Эти золи, попадая в нижние горизонты — в условия реакции, близкой к нейтральной, выпадают из раствора в виде гелей. Поскольку доказано существование фульватов уранила и их высокая подвижность, то в условиях горно-таежной местности с характерным наличием подзолов, выщелачивание урана из верхних горизонтов наносных образований, по-видимому, можно объяснить их выносом в виде этих соединений и переотложением на глубине. Глу-

Таблица 5

Распределение урана по минералогическим фракциям основных типов изверженных пород района

Фракция	Биотитовые порфировидные граниты				Аплитовидные граниты				Мелкозернистые биотитовые граниты				Среднезернистые биотитовые граниты				Гнейсо-граниты			
	1*	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	$2,5 \cdot 10^{-4} \%$				$5 \cdot 10^{-4} \%$				$5 \cdot 10^{-4} \%$				$9 \cdot 10^{-4} \%$				$3,5 \cdot 10^{-4} \%$			
Легкая (кварц, полевые шпаты)	62,9	3	1,88	75,5	99,69	5	4,98	99	95,8	4	3,83	77,0	98,16	6	5,89	66	88,8	1	0,89	25
Электромагнитная легкая	20,0	1	0,20	8,0	0,2	14	0,028	1	3,05	24	0,73	14,6	0,51	180	0,9	10	10,0	22	0,2	63
тяжелая	16,9	2	0,34	13,5	—	—	—	—	1,00	24	0,24	5,0	1,22	150	1,83	20	1,0	28	0,28	8
Немагнитная тяжелая	0,16	11	0,018	0,7	—	—	—	—	0,3	—	—	—	0,02	—	—	—	0,04	—	—	—
Магнитная	0,04	—	—	—	—	—	—	—	0,11	—	—	—	0,09	—	—	—	0,16	—	—	—
Среднее содержание в породе	$2,5 \cdot 10^{-4} \%$				$5 \cdot 10^{-4} \%$				$5 \cdot 10^{-4} \%$				$9 \cdot 10^{-4} \%$				$3,5 \cdot 10^{-4} \%$			

* 1 — содержание фракции, вес. %; 2 — содержание U во фракциях, $10^{-4} \%$; 3 — количество U во фракциях при пересчете на 1 г породы, 10^{-4} ; 4 — доля U во фракции, % от среднего содержания урана в породе.

бина появления заметных концентраций должна, очевидно, определяться рН среды, близкой к нейтральной.

Для выяснения возможности участия урана, находящегося в неизменных коренных породах, в формировании потоков урана оценен баланс его распределения по минералогическим фракциям основных типов изверженных пород района (табл. 5).

Основная масса урана в нормальных неизменных гранитоидных породах находится в легкой фракции, состоящей из кварца и полевого шпата, что целиком согласуется с данными Л. В. Таусона [1961]. В восьми исследованных пробах извлекаемость ($5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$) урана находилась в пределах 35—75% (в среднем 60%). Такой высокий процент извлечения урана вытяжками свидетельствует о том, что большая часть урана, заключенного в массе породообразующих минералов, находится, вероятно, в шестивалентной форме и относится к так называемому легкорастворимому, свободному урану или содержится в породе в виде легкорастворимых акцессорных урановых минералов (акцессорного уранинита, например). Некоторые соображения высказаны по этому поводу Л. В. Таусоном [1961] и в монографии «Основные черты геохимии Урана» [1963].

Заключение

1. При разрушении коренных пород и образовании осадков в современных водоемах горно-таежного района основная масса переносимого вещества находится в виде тонкой взвеси, истинных и коллоидных растворов. Соотношение фаз переноса зависит от климата, рельефа, состава пород и вод, скорости физического и химического выветривания и т. д.

2. Значительная доля урана, содержащегося в породах гранитоидного ряда, находится в массе породообразующих минералов (кварце, полевых шпатах). Большая его часть при разрушении и промывании природными водами сравнительно легко извлекается. Относительную легкость извлечения можно объяснить шестивалентной формой урана. В природе уран переносится, по-видимому, комплексно как в механическом (тонкодисперсном, взвешенном в воде), так и в виде истинных и коллоидных растворов. Уран, находящийся в акцессорных минералах, не играет существенной роли в общем балансе активности, отмеченной в русловых отложениях.

3. Из общей массы материала русловых отложений около 40—50% составляют органические вещества различной степени переработки кислотами гуминового ряда и фульвокислотами. Органические вещества всегда несут определенные содержания урана как за счет сорбции органикой, так и за счет образования фульватов уранила и гуматов. Подвижность и сорбционная способность этих соединений зависят от реакции среды. Растворимость понижается при pH, близком 7, и повышается при отклонении в слабо кислую и слабо щелочную реакцию (pH от 6 до 8). Эти процессы и обуславливают выщелачивание урана из верхних горизонтов элювия-делювия с pH, обычно равных 6,2—6,4. Это следует учитывать при выборе глубины опробования, которая тоже подвержена изменениям в зависимости от состава рыхлых отложений.

4. Вблизи источников с повышенной концентрацией урана (для рассматриваемого района это примерно $3\text{--}5 \cdot 10^{-6}$ г/л и выше) всегда обнаруживаются урансодержащие донные отложения.

5. В поле развития гранитоидов пока невозможно выделить надежных критериев для различия «рудности» потоков. Не решен вопрос о приемах и критериях разделения потоков, образованных в результате разрушения рудного тела (рудных потоков) и потоков, образованных за счет концентрации урана из нормальных, кларковых, содержащий урана в породах (безрудных потоков), так как в обоих случаях уран ведет себя в зоне гипергенеза одинаково.

Одним из приемов первичной интерпретации может явиться изучение распределения урана в породах, в пределах которых развиты потоки: а) оценка содержания урана в различных фракциях; б) выяснение доли легкорастворимого урана; в) степень извлекаемости такого урана из пород в естественных условиях с учетом фактора времени; г) наличие благоприятных условий для осаждения вынесенного урана.

Значительное количество «легкорастворимого» урана и легкая его выщелачиваемость из пород, благоприятное условие для его закрепления в потоках (в любой форме) должны заставить с осторожностью относиться к сравнительно высоким концентрациям урана в аллювиальных отложениях. Так, например, для рассматриваемого района отчетливо установлено, что геохимический фон урана в потоках, в пределах развития различных гранитов, колеблется от 20—50 до $100 \cdot 10^{-4}\%$. Это ни в коей мере не снимает вероятности существования в подобных нормальных потоках практически ценных рудопоявлений урана. Од-

нако при существующей методике выделение таких «рудных» потоков среди широко распространенных «породных» пока невозможно.

Для выработки таких поисковых критериев существенную помощь могут оказать различные методы изотопного анализа, а также установление парагенетических ассоциаций с другими химическими элементами в потоках.

ЛИТЕРАТУРА

Манская С. М., Дроздова Г. В., Емельянова М. П. Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидинами. «Геохимия», № 4, 1956.

Основные черты геохимии урана. Изд-во АН СССР, М., 1963.

Страхов Н. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. Изд-во АН СССР, 1954.

Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, М., 1961.
