

Транспортирующая среда во всех случаях будет газово-жидкой.

Какова же природа H<sub>2</sub>O и растворенных в ней газов в этой системе?

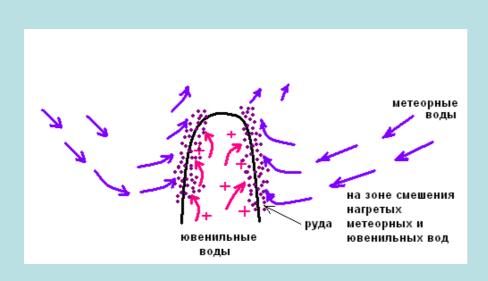
Однозначного ответа нет и быть не может.

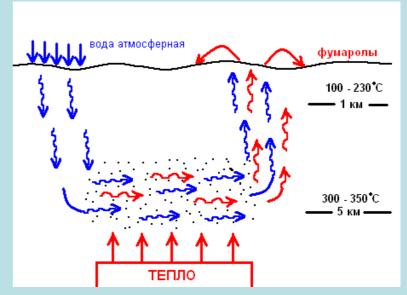
На сегодняшний день эти источники могут быть подразделены на:

- 1. H<sub>2</sub>O ювенильная (юная, глубокая)
  - а) Н<sub>2</sub>О, выделившаяся из магмы при ее кристаллизации;
  - б) Н<sub>2</sub>О мантийного происхождения (дегазация мантии, ядра)
- 2. Н<sub>2</sub>О метеорная (вадозная), атмосферная
- 3. Н<sub>2</sub>О метаморфическая

Вся история учения о МПИ пронизана борьбой плутонистов и нептунистов, и эта борьба будет продолжаться, так как определить чистую компоненту  $H_2O$  пока невозможно.

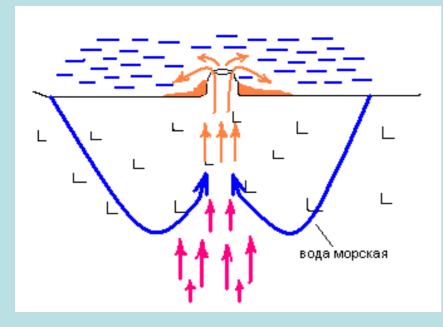
Можно лишь говорить, с той или иной степенью вероятности, о преобладании той или иной составляющей  $H_2O$ .

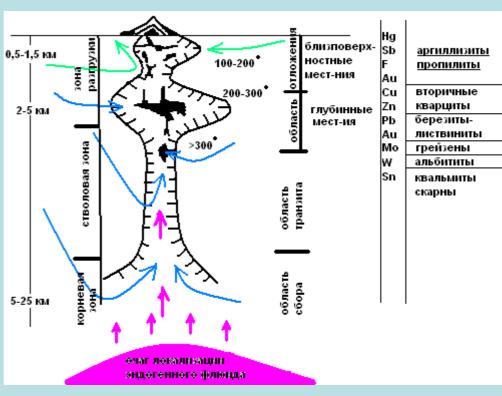


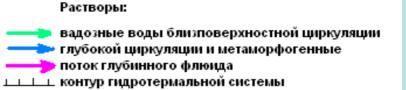


# Общая модель гидротермальной системы

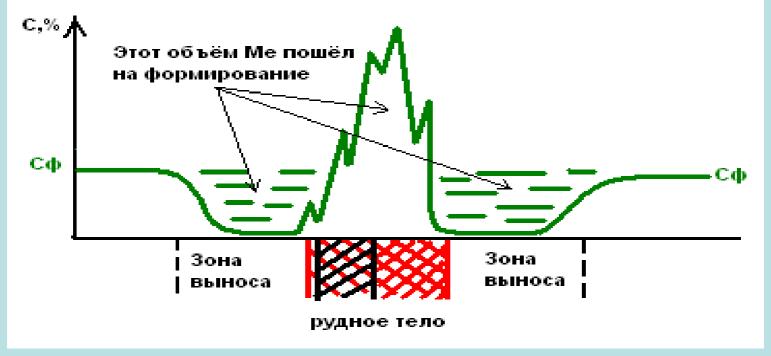
#### Модель рециклинга







Гидротермально-метасоматические породы интенсивно изучались во второй половине 20 века. Поисковые и прогнозные работы на уран, в процессе поисков которого уделялось большое внимание гидротермальному оруденению, предопределили высокий уровень их радиогеохимической изученности. Известно, что всякое гидротермальное оруденение сопровождается ореолом гидротермальнометасоматических изменений вмещающих пород, превосходящим по мощности размеры рудного тела в несколько раз, иногда на 1-2 порядка.



В настоящее время по радиогеохимии гидротермально-метасоматических формаций накоплен значительный объем информации, что ставит их по степени изученности в один ряд с магматическими формациями.

#### Классификация метасоматитов

Номер	Группа					
	1. Контактово-реакционные метасоматиты					
1.1	Метасоматиты магматического фронта					
1.1.1	Кремнещелочные метасоматиты					
1.1.2	Фениты					
1.1.3	Магнезиальные скарны					
1.2	Постмагматические метасоматиты					
1.2.1	Магнезиальные скарны					
1.2.2	Известковые скарны					
1.2.3	Родингиты и нефритоносные метасоматы					
	2. Кислотные метасоматиты					
2.1	Аргиллизиты (кварц-гидрослюдистые метасоматиты)					
2.2	Березиты-листвениты					
2.3	Вторичные кварциты					
2.4	Грейзены					
2.5	Серпентиниты					
2.6	Тальк-карбонатные метасоматиты					
	3. Щелочные метасоматиты					
3.1	Кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты со щелочными темноцветными минералами (квальмиты, альбититы)					
3.2	Эйситы					
	4. Щелочно-земельные метасоматиты					
4.1	Карбонатиты					
4.2	Пропилиты					
	5. Внеформационные метасоматиты					
5.1	Доломитолиты и доломитизированные породы					
5.2	Карбонат-кварцевые метасоматиты (джаспероиды)					
5.3	Окремненные и флюоритизированные породы и др.					

Проявление кислотного (алюмо-кремниевого) метасоматоза, выраженное в развитии кварц-светлослюдистых ассоциаций в различных диапазонах термодинамических условий, приводит к формированию грейзенов, вторичных кварцитов, березитов-лиственитов и аргиллизитов.

При <u>грейзенизации</u> пород во многих случаях установлено возрастание концентрации урана и в меньшей степени тория (Критерии рудоносности..., 1969; Плющев, 1972 и др.). Эта тенденция устойчиво проявляется на многих редкометалльных месторождениях. Уровень накопления радиоактивных элементов в породах с различной исходной радиоактивностью существенно различается. Во многих случаях он достаточно высок, а иногда и весьма низкий.

- Имеют место факты уменьшения содержания радиоактивных элементов при грейзенизации. Минералы грейзенов (кварц, мусковит, топаз, флюорит, берилл, пирит и собственно рудные минералы) обычно обеднены ураном и торием (табл.), особенно по сравнению с «первичным» биотитом и акцессориями гранитоидов.
- Анализ распределения треков индуцированного деления ядер урана свидетельствует о том, что высвобождающиеся радиоактивные элементы в условиях грейзенизации имеют тенденцию к концентрации с образованием собственных минералов.

#### Поминеральный баланс урана и тория в грейзенах

Dayan mang	Содержание, г/т			-	И	
Район, порода, минерал	U	Th	Th/U	Доля элемента в минерале, %	Источник	
Енисейский кряж, Лендахский массив						
Грейзен полевошпат-слюдистый	8,8	14,6	1,7			
Полевой шпат	2	14,2	7,1		]	
Кварц	0,85	7,0	8,2		Туркина, 1988	
Мусковит	3,0	н.д.				
Пирит	2,2	8,5	3,9			
Циркон	688	256,2	0,4			
Циркон, ксенотим	18521	1621	0,08		]	
Енисейский кряж	Енисейский кряж					
Грейзен гранит порфировидный	5,6	14,9	2,7			
Полевой шпат	1,4	5,0				
Кварц	0,9	5,3	3,6			
Мусковит	8	н.д.			Toward	
Мусковит с литием	31-44	н.д.			Там же	
Турмалин	1,9	3,0	1,6			
Ильменит	20,6	230	11			
Флюорит	1-4,0	1,8–5,5	1-4			
Циркон, монацит	1394	17235	12			
Восточный Саян, Туманшет						
Грейзен полевошпат-слюдистый по гранитам	6,8					
Кварц	2,2			34-68		
Мусковит	2,6			22-28	Арбузов, 1988	
Полевой шпат	2,6			9-10		
Циркон, монацит	150			2-26		
Хлорит	22			4		

# Вторичные кварциты

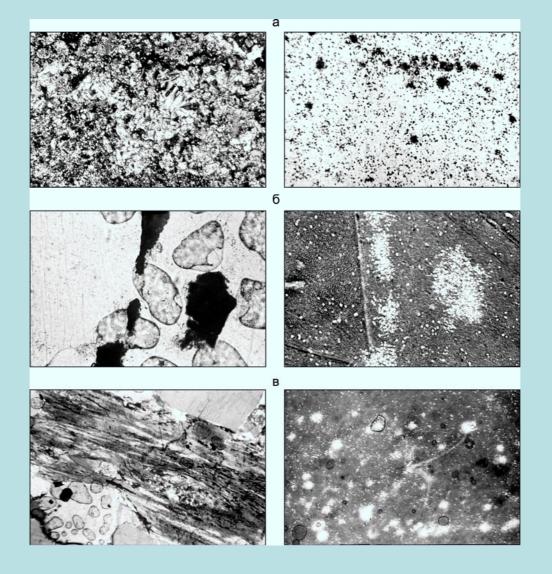
Сходные тенденции распределения радиоактивных элементов устанавливаются во вторичных кварцитах, представленных кварц-серицитовыми, иногда существенно кварцевыми парагенезисами с переменным количеством высокоглиноземистых минералов. По суммарному уровню содержания радиоактивных элементов вторичные кварциты подразделяются на низкорадиоактивные и с повышенной радиоактивностью, где первые часто более высокотемпературные (Плющев, 1978). Во вторичных кварцитах с повышенной радиоактивностью накопление урана и тория иногда достигает рудных концентраций. В низкорадиоактивных вторичных кварцитах поведение радиоактивных элементов не зависит от интенсивности гидротермального процесса, включая и рудообразование. В зонах метасоматоза при формировании вторичных кварцитов происходит перераспределение урана с образованием зон обеднения (кварц-топазовая с корундом, монокварцевая) и зон обогащения по сравнению с вмещающими породами. Концентрация тория при этом стабильно снижается от внешних зон к внутренней зоне.

## Аргиллизиты

В аргиллизированных вулканитах кислого и среднего составов, характеризующихся развитием кварц-каолинитгидросерицитового парагенезиса, концентрация радиоактивных элементов не меняется при усилении степени замещения исходных пород. Например, неизмененные вулканиты кислого состава и полностью аргиллизированные разности содержат в среднем 3,5-4,1 г/т урана и 10-16 г/т тория. Средневзвешенное содержание урана в новообразованных минералах тоже дает близкую величину, равную 3,9 г/т (Плющев, 1972). Привнесенный уран за счет развития рудного процесса фиксируется в аргиллизитах, концентрируясь вначале в лейкоксене, пирите, а затем в виде собственных минералов. Детальные исследования показывают привнес и фиксацию урана в лейкоксене и циртолите в ходе аргиллизации трахиандезитов и трахидацитов (развитие кварц-карбонат-гидрослюдистой ассоциации). Аналогичные данные приводят и другие авторы (Омельяненко, 1978, Рихванов, 2002 и др).

#### кварц-серицит-пиритовые метасоматиты

- В кварц-серицит-пиритовых метасоматитах (березитах) наблюдается значительное увеличение содержания урана по отношению к исходным породам и в меньшей степени тория. Это приводит к существенному снижению величины торий-уранового отношения, которое, как правило, < 1.
- Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по дайкам диабазовых порфиритов, характеризуются весьма высокими содержаниями урана. Так, содержание урана в метасоматитах в 12 раз выше, чем в диабазах, а тория всего в 1,7 раза. Более интенсивный привнос урана, чем тория, определяет снижение торий-уранового отношения до 0,4. Одновременно с накоплением элементов отмечен привнес кремния, калия и других породообразующих элементов.
- На долю новообразованных минералов во внешней зоне метасоматической колонки приходится 76,5% всего урана и 63% тория породы, а во внутренней зоне соответственно 74,8 и 75,2%. Изучение особенностей распределения РАЭ по минералам метасоматитов, проведенное для внешней и внутренней зон метасоматической колонки, показало, что на долю хлорита, который преимущественно развит во внешних зонах, приходится 38,4% всего количества урана и 52,0% тория.
- Основным минералом-концентратором радиоактивных элементов в березитах является пирит, на долю которого приходится 63,7% урана и 13,6% тория. Среднее содержание урана в пирите составляет 63,5 г/т. Отмечаются единичные агрегаты пирита с содержанием урана до 100-300 г/т. Содержание тория по единичному определению равно 8 г/т.
- В кварц-серицит-пиритовых метасоматитах доля «подвижного» урана увеличивается в 1,5-2 раза по сравнению с неизмененными породами. Количество выщелоченного четырехвалентного урана составляет 10,6-37,4% от всего извлеченного металла.

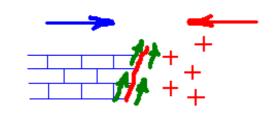


Распределение урана в березитах. Слева – шлиф, справа – детектор-лавсан.

а – общий вид. Николи ′ увел. 40; б – приуроченность урана к лейкоксену. Николи ′ увел. 90; в – микровключения урановых минералов в хлоритизированном биотите. Николи ′ увел. 90.

Таким образом, в ходе развития кварц-светлослюдистых минеральных парагенезисов под воздействием кислых растворов во всем диапазоне Р-Т условий гидротермального процесса имеет место единообразная тенденция поведения радиоактивных элементов. Эти элементы характеризуются минимальной миграционной способностью с тенденцией к концентрации в минералахконцентраторах или собственных минералах. Радиоактивные элементы, привносимые в данную фациальную обстановку, имеют тенденцию к осаждению с формированием локальных, а в низкотемпературных условиях и рудных концентраций. Во всех случаях происходит перераспределение урана и, реже, тория. Формы нахождения урана изменяются. Увеличивается доля минерала в форме собственных минеральных образований или изоморфной примеси по сравнению с неизмененными породами, в которых часто преобладает рассеянная форма урана.

## скарны



Сведения по радиоактивности скарнов достаточно многообразны. Эти данные свидетельствуют о весьма широком дипазоне содержаний радиоактивных элементов в скарнах. Концентрация урана в скарнах различного типа колеблется от 0,6 до 2700 г/т. Для тория, соответственно, эти значения варьируют от 0,1 до 500 г/т. Средние значения отношения Th/U изменяются от 0,02 до 6,3. При этом большей части скарнов (75% всех проб) присуща урановая природа (Th/U < 2,5), и, более того,  $\sim 40\%$  из них имеют отношение Th/U < 1. Лишь для единичных скарнов характерна смешанная и ториевая природа радиоактивности.

#### Среднее содержание урана и тория по зонам скарнирования, г/т

30ны	Пополо попо	Содержа		
	Порода, зона	Уран	Торий	Th/U
1	Гранит, гранодиорит	4,0 (7)	9,3	3,1
2	Эндоскарн	11,1 (9)	5,4	0,5
	В том числе скарнированный диорит	25,5	8,0	0,3
3	Центральная зона скарнов	12,9 (35)	3,9	0,3
	В том числе пироксеновый скарн	4,0	5,0	1,3
	гранатовый скарн	7,4	4,9	0,7
4	Экзоскарн	3,1 (14)	2,1	0,7
	В том числе волластонитовый скарн	2,5	1,6	0,7
5	Мраморизованные известняки	2,6 (9)	1,1	0,7
6	Известняки	3,0	1,0	0,3

В общем случае среди скарновых образований можно выделить две группы продуктивных скарнов. Первая группа (медно-молибденвольфрамовые, железорудные) характеризуется значительными концентрациями урана и пониженным количеством тория, а вторая (золоторудные скарны) выделяется низкими концентрациями обоих радиоактивных элементов. Величина торий-уранового отношения в скарнах второй группы, как правило, больше единицы.

Представляется, что причину такой двойственной радиогеохимической специализации скарновых месторождений следует искать в особенностях формирования этих специфичных продуктов постмагматической деятельности.

#### пропилиты

В пропилитизированных породах устанавливаются различные уровни накопления радиоактивных элементов. Данные по поведению радиоактивных элементов в процессе пропилитизации в литературе несколько противоречивы. С одной стороны, отмечается, что при пропилитизации не происходит выноса урана, с другой – Е.В. Плющев и др. (1978), А.Е. Степанов (1976) утверждают, что процесс пропилитизации вулканогенных пород приводит к снижению концентрации элементов и увеличению торий-уранового отношения.

Выщелачивание урана из пропилитизированных пород, проведенное по методике Л.В. Таусона (1961), показало, что при пропилитизации увеличивается количество легко выщелачиваемого урана с 8 %(неизмененные разности пород) до 31% (в метасоматитах). При этом основная часть элемента извлекается без дополнительного окисления четырехвалентного урана. При первом извлечении выщелачивается до 75% «подвижного» урана. Количество выщелоченного четырехвалентного урана не превышало 0,06 г/т. Вероятно, выщелоченный уран извлечен из межзернового пространства и микротрещин, на долю которых приходится от 28 до 40% всего урана породы.

В целом, приведенные данные свидетельствуют, что в фациях железо-магний-кальциевого метасоматоза во всем диапазоне термодинамических условий происходит перераспределение и накопление урана.

#### Альбититы

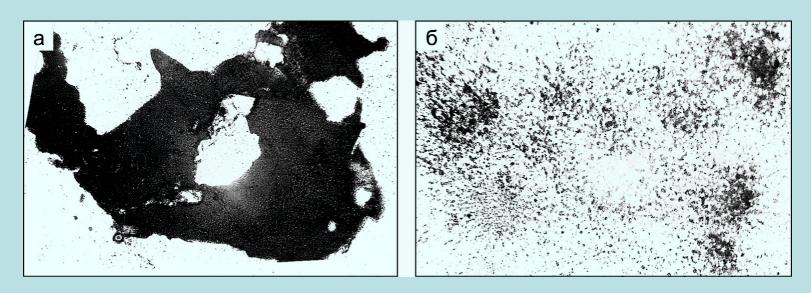
- В ходе щелочного натрового метасоматоза формируются разнообразные <u>альбититы</u>, в которых преобладающий альбит ассоциирует в различных диапазонах Р и Т с характерными темноцветными минералами (с хлоритом, актинолитом или щелочными амфиболами и пироксенами). Накопление урана и тория при формировании альбититов отмечалось многими исследователями (Плющев, 1972, Brimhall, Adams, 1969 и др.).
- В качестве концентраторов радиоактивных элементов выступают апатит, разновидности циркона, минералы титана. Дисперсия распределения элементов возрастает. Формируются локальные, в том числе и рудные, концентрации урана и тория, как правило, пространственно разобщенные. При этом торий концентрируется даже в относительно низкотемпературных метасоматитах Радиогеохимические особенности альбититов и кварц-светлослюдистых метасоматитов во многом сходны и противоположны пропилитам и калиевым метасоматитам.

## Кварц-полевошпатовые метасоматиты

Содержания урана и тория в **кварц-полевошпатовых** (**кварц- альбит-микроклиновых**) метасоматитах нередко превышают как кларки этих элементов в земной коре (на порядок и более), так и средние содержания этих элементов во вмещающих породах (граниты). Среднее содержание урана в изученных разностях метасоматитов составляет 40,9 г/т, тория 61,5 г/т, а торий-урановое отношение равно 1,5. Величина торий- уранового отношения в большинстве фаций данных метасоматитов колеблется от 1,1 до 2,5 и только в рибекит- альбитовых метасоматитах этот показатель > 3.

Закономерности накопления урана и тория в породах и их минералах соответствуют изменению кислотности-щелочности растворов, которое наряду с химическими свойствами элементов, является основным фактором в процессах концентрирования и рассеяния радиоэлементов.

Следовательно, щелочной метасоматоз приводит к формированию специфических геологических образований с высокими концентрациями урана и тория, редких и редкоземельных элементов.

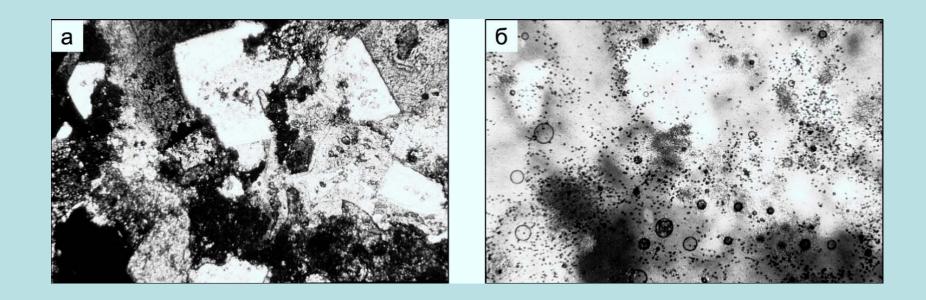


Распределение урана в кварц-полевошпатовых метасоматитах (квальмитов). Приуроченность урана к рибекиту.

а – шлиф, б – детектор-лавсан. Светлое-амазонит. Николи ' увел. 25.

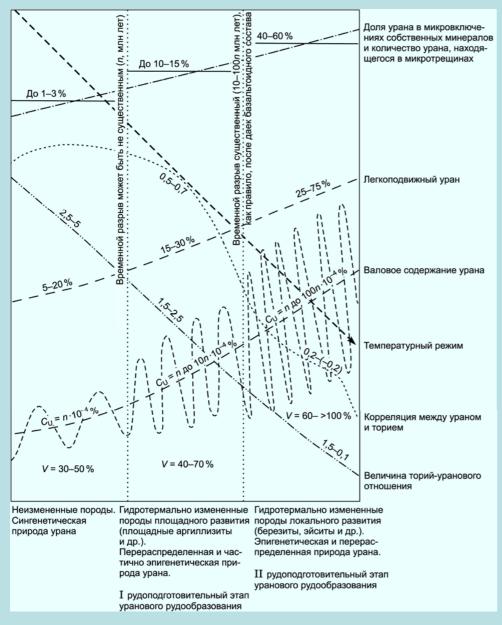
## кварц-альбит-гематитовые метасоматиты

- В кварц-альбит-гематитовых метасоматитах концентрация урана достигает 126 г/т, а тория 17,5 г/т. Торий-урановое отношение в данных образованиях значительно меньше 1. Содержание урана в метасоматитах, как правило, в 10 раз выше, чем в исходных разностях пород, а вот содержание тория увеличивается незначительно и в ряде случаев, напротив, уменьшается.
- Детальное изучение характера распределения урана в данных образованиях по трекам индуцированного деления урана-235 показало, что уран содержится в породе преимущественно в форме микровключений собственных минералов (рис.).
- На долю породообразующих минералов приходится значительную часть всего урана и тория породы, в том числе на новообразованные минералы около 68-73% урана и 31-59% тория. Характерной особенностью альбита данных метасоматитов является исключительно большая насыщенность гематитом. Это, по-видимому, и определило высокую концентрацию в нем урана. При этом хорошо видно, что уран концентрируется именно на тех участках альбита, где он пропитан гематитом. В альбитах же, где такого осадителя нет, уран распределен равномерно и концентрируется только в дефектах. Эта особенность локализации металла объясняет значительную дисперсию его содержания в минерале.



Распределение урана в кварц-альбит-гематитовых метасоматитах. а — шлиф, б — детектор-лавсан. Светлое-кварц. Николи X увел. 45.

- Исследования показали, что среди всего многообразия метасоматических формаций выделяются радиогеохимически специализированные. К ним относятся грейзены, альбититы, кварц-полевошпатовые, кварц-серицитпиритовые (березиты), кварц-альбит-гематитовые (эйситы) метасоматиты и локально развитые аргиллизиты.
- Первые три типа метасоматических образований являются вместилищем комплексных ториевых, уран-ториевых руд с танталом, ниобием, редкими землями и т.д. Наличие этих радиогеохимически специализированных метасоматитов может служить благоприятным региональным критерием для выделения площадей, перспективных для выявления комплексных редкометалльных месторождений.
- Однако наиболее перспективные находки урановой минерализации (месторождения и рудопроявления) установлены в полях развития эйситов, березитов и локально развитых аргиллизитов. Наличие подобных метасоматитов может быть использовано как районный и локальный поисковый критерий для выделения площадей, соответствующих рудному узлу и месторождению.



Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермально-метасоматического процесса представлена на рис.

На ранних, более высокотемпературных, стадиях гидротермального процесса уран и торий ведут себя идентично. Их концентрации увеличиваются от неизмененных пород к интенсивно переработанным разностям. Между ураном и торием существует положительная корреляционная связь.

При последующем понижении температуры гидротермального минералообразования намечается различие в поведении радиоактивных элементов. В целом у радиоэлементов сохраняется тенденция к накоплению, но уран накапливается более интенсивно, а концентрация тория увеличивается несущественно. Между ураном и торием не устанавливается и существенной корреляционной связи, тогда как между ураном и молибденом таковая усиливается. Величина торийуранового отношения является четким индикатором изменения температуры и кислотности-щелочности среды, и она имеет тенденцию к снижению.

Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермального процесса. (по Л.П. Рихванову, 2002). V – коэффициент вариации.

#### Формы переноса урана.

- Возможные формы переноса урана в гидротермальных раствора исследовались многими авторами. Наиболее глубокие обобщения сделаны В.Л. Барсуковым и Г.Б. Наумовым.
- Наиболее реальной формой переноса урана могут быть **уранил-карбонатные ионы**  $[UO_2(CO_3)^2(H_2O)_2]^{2-}$  и  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ . Область их существования соответствует кислотности данного типа термальных вод. Низкие значения окислительно-восстановительного потенциала делают возможным их нахождение в равновесии с рядом природных восстановителей, а устойчивость при нагревании обеспечивает перенос при повышенных температурах. Такие комплексные ионы обнаружены в природных урансодержащих карбонатных растворах, в морской воде и в ряде минералов. Обычные высокие концентрации углекислоты в ураноносных гидротермах и не слишком низкое значение кислотности среды обеспечивают достаточную концентрацию адденда  $(CO_3^{2-})$ , а следовательно, и смещение равновесия в сторону образования комплексных анионов

$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} \leftrightarrow UO_2^{2+} + CO_3^{2-}$$

- В условиях повышенных температур при умеренной щелочности карбонатная форма может иметь меньшее значение уступая место другим соединениям. Возможно, что в области высоких температур, где уран мигрирует совместно с торием и редкими землями, доминирующей является иная форма их переноса, возможно, фторидная или фосфатная.
- Уранилфторидные ионы имеют максимальное развитие в более кислой области, чем карбонат-ионы, а данные по современным термальным водам позволяют с уверенностью говорить о возможности высоких концентраций фтора в ураноносных гидротермах. Ясно, что в углекислой щелочной среде, где карбонатное равновесие сдвинуто в сторону образования ионов  $CO_3^{2-}$ , основной формой нахождения урана будут уранил-карбонатные комплексные анионы. Присутствие иона фтора при условии  $[F^-] \leq [CO_3^{2-}]$  существенно не влияет на форму нахождения урана и только при условии  $[F^-] > [CO_3^{2-}]$  фторидная форма может оказаться основной. Роль фтора может возрастать в слабокислой среде, где при неизменной общей концентрации растворенной углекислоты концентрация ионов  $CO_3^{2-}$  быстро уменьшается за счет возрастания концентрации ионов  $HCO_3^{-}$  и недиссоциированных молекул  $H_2CO_3$ . В этих условиях концентрация фтор-иона остается практически постоянной и может значительно превысить концентрацию ионов  $CO_3^{2-}$ , даже если общее количество растворенной углекислоты остается намного большим, чем количество фтор-ионов.
- Возможность существования в гидротермах комплексных ионов уранила с органическими аддендами лимитируется возможностью существования в растворах соответствующих органических кислот.

# Формы переноса тория

- В послемагматических щелочных растворах Th может мигрировать в виде комплексных соединений, главными из которых являются карбонатные комплексы типа  $[Th(CO_3)_n]^{-(2n-4)}$ , сульфатные комплексы типа  $[Th(SO_4)_n]^{-(2n-4)}$ , галоидные комплексы типа  $[Th(F,Cl)_n]^{-(n-4)}$ , или  $[Th(COa)k(F,Cl)m(OH)n(HS)p]^{-2k+m+n+p-4}$ . Не менее широкое распространение могут иметь аквакомплексы типа  $[Th(CO_3)m(OH)n'(H_2O)q]^{-(2m+n-4)}$  или  $[Th(F,Cl)n(H_2O)g]^{-(n-4)}$ , более растворимые, чем безводные формы тех же соединений (Туровский, Абакиров, 1975).
- Таким образом, количество подвижных комплексов Th в гидротермальных растворах может быть очень велико. От них требуется устойчивость в первично-щелочной среде и понижение устойчивости с падением температуры, давления и щелочности раствора.
- В послеинтрузивных надкритических, газо- и парообразных кислых растворах, богатых Al, Fe и галоидами, Th может мигрировать в форме комплексных соединений катионного типа [ThF]<sup>+3</sup>, [ThF<sub>2</sub>]<sup>+2</sup>, [ThF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, которые, соединяясь с аналогичными комплексами анионного типа [FeFn]<sup>-(n-3)</sup>, [AlFn]<sup>-(n-3)</sup>, дают достаточно устойчивые и подвижные в этих условиях соединения ThFeF<sub>7</sub>, ThAlF<sub>7</sub> и др. В зависимости от концентрации составляющих компонентов в растворах Th может образовывать анионные комплексы, а Fe и Al катионные. Тогда соединения могут приобрести вид (Me+3F)(ThF<sub>6</sub>). Немаловажная роль в этих процессах, по-видимому, принадлежит простым галоидным соединениям Th (Туровский, Абакиров, 1975).
- Позднеинтрузивное минералообразование, в котором Th принимает ограниченное участие, происходит из газообразных щелочных сред, обогащенных щелочами, частично  $\mathrm{CO}_2$ . Выявить подвижную форму Th в подобных средах очень затруднительно. Предполагают, что это были какие-то простые окисные соединения в газообразной форме. Не лишено вероятности предположение и о нахождении Th в виде карбонатных и галоидных комплексных соединений типа  $[\mathrm{Th}(\mathrm{CO}_3)\mathrm{n}]^{-(2\mathrm{n}-4)}$ ,  $[\mathrm{Th}(\mathrm{FCl})\mathrm{n}]^{-(\mathrm{n}-4)}$ , которые, как показали экспериментальные исследования, довольно легко переходят в газообразную фазу, оставаясь вполне устойчивыми.
- Все только что изложенное свидетельствует о том, что Th приобретает значительную подвижность в галоидно-карбонатно-сульфатной среде при избытке щелочей и Fe.