

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский политехнический университет»

Арбузов С.И., Рихванов Л.П.



ГЕОХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Томск-2009

УДК 550.40

А-

Арбузов С.И., Рихванов Л.П.

Геохимия радиоактивных элементов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ..., 2009. – 315 с., 72 табл., 60 ил.

В учебном пособии изложены основные вопросы, рассматриваемые геохимией радиоактивных элементов: содержание урана и тория в минералах, горных породах, в формациях и комплексах пород, в литосфере и космосе; закономерности их распределения, формы нахождения, условия и формы миграции и концентрирования. Рассмотрена история формирования радиогеохимии от момента ее зарождения по настоящее время. Проведен детальный анализ основных свойств радиоактивных элементов. Особое внимание уделено индикаторным свойствам урана, тория и продуктов их распада для характеристики геологических процессов. Изложена методика радиогеохимического картирования. Кроме того, в учебном пособии рассмотрен круг вопросов, которые могут быть решены с использованием данных радиогеохимических исследований в геологии и других отраслях знаний. Отмечена важна роль радиоактивных элементов в геохронологии.

Пособие подготовлено на кафедре геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета. Книга написана доступным языком и предназначена для студентов, аспирантов и специалистов в области геологии и смежных специальностей, интересующихся вопросами геохимии радиоактивных элементов и их использования в различных областях знаний.

Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P.

Geochemistry of radioactive elements: Tutorial. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University Press, 2009. – 315 p., 72 tab., 60 gr.

The main questions concerned with geochemistry of radioactive elements are reviewed in the tutorial: uranium and thorium content in rocks, formations and mineral complexes, in lithosphere and space; regularities in their distribution, geometry, conditions and forms of migration and concentration. The history of radiogeochemistry development from its birth to the present time is considered. Detailed analysis of basic properties in radioactive elements was performed. Particular attention is paid to tracer properties of uranium, thorium and their decay products to characterize geological processes. Methodology of radiogeochemical mapping is presented. Besides, a number of problems that may be solved by the given radiogeochemical investigation in geology and other branches of science are considered in the tutorial. A special role of radioactive elements in geochronology is mentioned in it.

The tutorial has been prepared at the Geoecology and Geochemistry Department of Tomsk Polytechnic University. It is written in down-to-earth language and is intended for the students, post-graduates and specialists in the field of geology and allied trades interested in geochemistry of radioactive elements and their use in different fields of science.

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты:

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры Экономики природопользования Академии народного хозяйства
Г.М. Комарницкий

Доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник института геологии и минералогии СО РАН
А.Д. Ножкин

© Томский политехнический университет, 2009

© Арбузов С.И., Л.П. Рихванов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимия радиоактивных элементов как наука существует уже почти сто лет. 29 декабря 1910 году В.И. Вернадский, выступая на публичном заседании Академии наук с докладом «Задача дня в области радия», высказал мысль о необходимости «... систематического расследования на радий всей земной коры, составления мировой карты радиоактивных минералов» (Вернадский, 1997, стр. 17). Этот день можно принять за дату рождения геохимии радиоактивных элементов как науки. Под разными названиями: радиогеология, ядерная геохимия, геохимия радиоактивных элементов она читалась во многих вузах страны для специалистов геологического профиля.

В Томском политехническом университете этот курс в сокращенном объеме вместе с курсом «Геология урановых месторождений» читался в период подготовки геологов для урановой отрасли более 30 лет профессорами Ф.Н. Шаховым, В.К. Черепниным и Л.П. Рихвановым. После пятнадцатилетнего перерыва потребность в геологах-уранщиках появилась вновь. В связи с тем, что развитие радиогеохимии в эти годы продолжалось достаточно активно, накопилось много новой информации.

В этот период в 1996 и 2004 гг. в Томске были проведены 2 международные конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», появилась новая информация, не отраженная в ранее подготовленных учебниках и учебно-методических пособиях. Кроме того, стремительное развитие науки, производства и технологий в конце XX – начале XXI века требует новых подходов к рассмотрению уже имеющейся информации.

Начало реализации программы подготовки магистров «Урановая геология» в Томском политехническом университете с 2008 г. потребовало написания такого пособия. Его отличительная особенность – объединение общих теоретических представлений в области геохимии урана и тория с практическими знаниями, ориентированность на возможность применения радиогеохимической информации для прогнозирования и поисков месторождений руд редких и радиоактивных элементов и в смежных областях.

Курс «Геохимия радиоактивных элементов», как часть геохимии, охватывает все основные вопросы, рассматриваемые этой наукой: содержание элементов в минералах, горных породах, в формациях и комплексах пород, в крупных блоках земной коры и в земной коре в целом; закономерности распределения, формы нахождения, условия и формы миграции урана и тория, условия и формы их концентрирования. Кроме того, в учебном пособии рассмотрен круг вопросов, которые могут быть решены с использованием данных радиогеохимических исследований в геологии и других отраслях знаний.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и специалистов в области геологии и смежных специальностей, интересующихся вопросами геохимии радиоактивных элементов и их использования в различных областях наук о Земле.

ГЛАВА 1

РАДИОГЕОХИМИЯ: ОТ ИСТОКОВ ДО НАШИХ ДНЕЙ

Открытие явления радиоактивности Анри Беккерелем (24 февраля 1896 г.) и носителей этого явления химических элементов урана, тория и продуктов их распада: полония (1898 г.); радия (1898 г.); актиния (1900 г.), газообразных (эманаций), продуктов распада: торона (1899 г.), радона (1903 г.) и др., а также свойств радиоактивного излучения (частиц и гамма-квантов), испускаемого радиоактивными элементами, таких как: выделение тепла (П. Кюри, Ж. Дани, 1903 г.), окрашивание кристаллических веществ, изменение их структуры и т.д. (Пьер и Мария Кюри, 1899 г.), ионизация воздуха (А. Беккерель, 1897 г.) и др., показало, что человечество стоит на грани новых открытий в областях химии, физики, наук о Земле и др.. В конце XIX – начале XX века это были ещё горизонты будущего, а спустя 100 лет всё это стало реалиями жизни человека, без которых его жизнь и развитие науки уже представляется невозможной.

Исследования Марии и Пьера Кюри, Эрнеста Резерфорда, Фредерика Содди, В. Рамзая, Б. Болтвуда, Г. Гейгера, С. Вильсона, Д. Эльстера и многих других физиков и химиков Европы изменили представления человечества о строении атомов (зародилась ядерная физика), расширили представления о строении и свойствах материи, методах её исследования. Они разрушили представления о вечности и неизменности атомов химических элементов. Это способствовало появлению методов определения абсолютного возраста объектов материального мира (возникла наука геохронология) и появилась возможность понять природу теплового потока на нашей планете.

Более подробно с историей изучения радиоактивности и значении этого открытия можно познакомиться в следующих работах, опубликованных на русском языке:

1. Учение о радиоактивности. История и современность. – М., Наука, 1973.
2. Мария Склодовская-Кюри. Исследования над радиоактивностью – С-Петербург, 1904.
3. Фредерик Содди – Радий и его разгадка – Ленинград, 1924.
4. Отто Ганн. Радиоактивность и история Земли – М.-Л., изд-во ГТТУ, 1933.
5. Д. Джоли. История поверхности Земли. – М., ОНТИ, 1929.
6. М. Кюри. Радиоактивность. – М., Гостехиздат, 1947.
7. Г. Хавеши, Ф.Паннет. Радиоактивность. – Л., НХТИ, 1925.



- ◀ • В 1896 году французский исследователь Анри Беккерель, изучая явление люминесценции под воздействием солнечного света, обнаружил засвечивание фоточувствительного материала веществом, в состав которого входили соли урана.
- Счастливая случайность: небесное светило было в момент проведения эксперимента закрыто тучами, и, естественно, наблюдательный учёный заподозрил что-то неладное. Последовал ряд повторных экспериментов, которые подтвердили, что засвечивание фотопластинок происходит во всех случаях, когда используются соли урана, и это засвечивание происходит даже через светонепроницаемую бумагу.



◀ **Мария Склодовская-Кюри – выдающаяся женщина Мира XX века**

- Родилась 7.11.1867 в семье польского учителя.
- Муж-Пьер Кюри, французский физик.
- В 1897 году приступили к изучению лучей Беккереля.
- Мария Кюри- дважды лауреат Нобелевской премии (1903; 1911).
- Мать 2 детей: Ирен и Ева.
- Ирен Кюри – лауреат Нобелевской премии (1935).
- Ева Кюри, журналист: написала лучшую, на мой взгляд, книгу о Марии Кюри (1937).



Пьер и Мария Кюри

◀ **Из семейного альбома Кюри**



Мария Кюри с дочерьми Ирен и Евой (1903 год)

Геохимия радиоактивных элементов

8. А. Холмс. Возраст Земли. М., Гостехиздат, 1930.
9. Л. Мейтнер Радиоактивность и строение атома. – Л., НХТИ, 1922.
10. Д.Н. Трифонов и др. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. – М., Атоиздат, 1974.
11. В. Рамзай. Элементы и энергия. С.-Петербург, 1913.
12. Э. Резерфорд. Избранные труды. Т.1.ю Радиоактивность – М., Наука, 1971.
13. Л.Л. Зайцева и Н.А. Фигуровская. Исследование явлений радиоактивности в дореволюционной России. – М., изд-во АН СССР, 1961.
14. О.А. Старосельская – Никитина. История радиоактивности и возникновение ядерной физики. М.. изд-во АН СССР, 1963.

В России конца XIX – начала XX века многие физики и химики не имели возможность активно работать в новой научной области, связанной с радиоактивностью, т.к. на тот период времени отсутствовали технические средства измерения радиоактивности (электроскопы были основным устройством изучения этого явления, а также фотопластинки для исследования методом радиографии), а также отсутствовали и сами радиоактивные элементы из-за чрезвычайно высокой их стоимости на мировом рынке (ориентировочно 1 г радия оценивался в начале XX века в 1 млн. российских золотых рублей). что не позволяло эталонировать приборы и вести физико-химические опыты.

Вот что писала французская пресса о трудностях получения радия:

«28 декабря 1898 года: несколько месяцев спустя после открытия полония, статья Академии Наук, подписанная Пьером и Марией Кюри и Гюставом Бемонтом, подтверждает существование нового неизвестного прежде элемента, содержащегося в уранините.

Авторы статьи только что открыли радий, вещество, которое тот час же стало всемирно известным.

В предыдущие месяцы Пьер и Мария Кюри опустошили небольшие запасы уранинита, которыми они располагали, в серии химических опытов, которые применялись в горной промышленности; полученные растворы урана активны..., но они замечают, что растворы осадков (свинец, медь, сурьма, а также еще не открытый ими радий), находящиеся в природной руде- уранините(урановой соляной обманке) оказались еще более активны. За несколько месяцев научное подтверждение существования радия было доказано физическими средствами, как например спектрометрией.

Пьер и Мария Кюри купили и получили для опытов некоторое количество австрийской руды, использовавшейся для получения урана. Для них эти рудничные отходы, в 4-5 раз более активные, чем металлический уран, получаемый из них, были сокровищем. И речи не могло быть о том, чтобы их перерабатывать в лаборатории Кюри на улице Ломон в самом сердце Парижа.

Глава 1. Радиогеохимия: от истоков до наших дней

В действительности, первые этапы химической обработки, которые требовали свободных площадей и рабочей силы, проводились на заводе Центральной Компании Химической Производства, на набережной Явэль, у моста Мирабо. Этот завод предоставил для опытов оборудование. Здесь длительные процессы извлечения и очистки радия ставились на промышленную основу.

На выходе с завода, тонна урановой руды превращалась в 10-20 кг сульфатов, активность которых в 30-60 раз больше, чем активность урана. На складе на улице Ломон Пьер и Мария Кюри эти концентраты «очищают» путем серии процессов растворения-осаждения и очистки, разработка которых способствовала возникновению многочисленных идей в 1900-1902 годах.

В 1903 году Анри Беккерель совместно с Пьером и Марией Кюри получает Нобелевскую премию за выявление природной радиоактивности.

С этого момента другие лаборатории в Европе и Америке начинают интересоваться радием и поэтому возникает острая конкуренция в сфере производства солей радия.

Поскольку, в действительности, процветающий рынок находился в процессе становления благодаря спросу исследовательских лабораторий, а также медиков, которые занимались поисками эффективного лекарства от рака.

Напомним, что, начиная с этой эпохи первооткрытий, чрезвычайная редкость радия в природе требует для его получения значительных материальных средств, поскольку чтобы получить 1 грамм радия, нужно обработать 8 тонн обогащенной руды. К тому же, на реализацию этого производства требуется много времени и большие финансовые затраты. Пьер и Мария Кюри сотрудничают с промышленным производством, но по наивности, либо по этическим соображениям, не заявляют патента.

Таким образом, с 1904 года получение радия промышленным способом становится реальностью на территории Франции. В самом деле, промышленник Эмиль Арме де Лиль воспользовался возможностью и вложил средства в производство и реализацию солей радия на заводе Ножен-сюр-Марн в парижском регионе. По-видимому, особенно после первой мировой войны, завод получал и обрабатывал вагоны руды из-за границы. В это время процессы обработки, которые были уже поставлены на хороший уровень, требовали на 1 тонну отходов урановых руд 5 тонн химических продуктов и 50 тонн промывной воды (воды для выщелачивания). После нескольких месяцев обработки, а затем - дробной кристаллизации в лаборатории, получали 1-2 миллиграмма очень активного бромистого радия. Первые миллиграммы радия, полученные на заводе Ножен-сюр-Марн, были бесплатно переданы Пьеру и Марии Кюри. Несколько лет спустя, Генри Ротшильд построил другой завод по производству радия в Изль Сен Дени.

Геохимия радиоактивных элементов

Продолжая оказывать материально-техническую поддержку супругам Кюри, производство радия становится промышленным и прибыльным бизнесом вплоть до 1913 года, когда бельгийцы нашли в Заире залежи с более богатой рудой, что значительно снизило цены на радий.

Поскольку с 1904 по 1913 годы цены на радий продолжали расти: в США, которые с 1913 года понемногу начинают доминировать на этом рынке, цена за грамм доходила до 160 тысяч долларов. Во Франции грамм бромида радия стоил 400 тысяч франков, а чистого радия – 750 тысяч франков. В то время радий стоил намного дороже золота, примерно в 200 тысяч раз, что в переводе на сегодняшний курс означает 15 миллионов франков за грамм.»

Тем не менее, такие исследования по радиоактивности велись в университетских центрах гг. Москвы (профессор А.П. Соколов и др.), С-Петербурга (профессор И.П. Бергман и др.), Одессы (профессор Е.С. Бурксер), Томска (профессора П.П. Орлов, Н.А. Гесехус, лаборант В.С. Титов) и некоторых других центрах Российского государства (Кавказские минеральные воды и др.).

Радиоактивные явления начали изучать в России сразу же после их открытия А. Беккерелем в 1896 г. В этом же году на страницах Журнала русского физико-химического общества (ЖРФХО) появилась заметка о том, что русские ученые, заинтересовавшись открытием А. Беккереля, сразу же попытались воспроизвести его опыты. 21 мая 1896 г. на 159-м заседании физического отделения РФХО профессор Военно-медицинской Академии Н.Г. Егоров и А.Л. Гершун демонстрировали снимки, полученные с помощью урановых солей (Хвостова, 2006).

Одним из первых ученых, начавших исследования в области радиоактивности природных объектов в России, был профессор Московского университета А.П. Соколов. В 1903 г. на годовичном заседании Русского бальнеологического общества в Пятигорске он впервые указал, что учение об иони-



◀ Пётр Павлович Орлов – первый исследователь радиоактивности в Сибири

зации и радиоактивности атмосферного воздуха имеет большое значение для бальнеологии и климатотерапии, и является новым не только в России, но и за границей, поэтому необходимо собрать научные материалы об этом явлении из разных мест России. В начале 1912 г. А.П. Соколов создал при Физическом институте Московского университета радиологическую лабораторию. По теме радиоактивности природных объектов России им написано около 20 научных работ. Его ученики В.И. Баранов, В.А. Соколов, Е.С. Щепотьева стали одними из первых русских радиологов (Хвостова, 2006).

В Санкт-Петербургском университете исследованиями радиоактивности природных объектов занимался физик И.И. Боргман (1904). В 1904-1909 гг. со своим учеником А.П. Афанасьевым он исследовал радиоактивность минеральных грязей Кавказских, Крымских и других курортов (Хвостова, 2006).

В имеющихся обзорах по истории развития учения о радиоактивности (Gasparini Paolo, 1984, Зайцева, Фигуровской, 1961, Флеров Г.Н., 1971 и др.), как правило, обсуждаются достижения ученых Европы и Европейской части России.

Исключение составляет диссертационная работа М.С. Хвостовой («ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОЙ И ИСКУССТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ РОССИИ» М., ИИЕТ, 2006), материалы которой используются при написании данного раздела.

Имеющиеся в Томске архивные материалы позволяют утверждать (Рихванов, Лозовский и др., 1991, Хахалкин, 1991, Рихванов, 1997 и др.), что и в азиатской части России, особенно в центре сосредоточения научной мысли – городе Томске, исследования этого нового явления проводились не менее активно, чем в признанных столичных городах России и практически одновременно с началом исследований по этой проблеме в Москве и Санкт-Петербурге.

Прежде всего, этому способствовало то, что первые сибирские ВУЗы (Томский государственный университет с его медицинским факультетом и Томский технологический институт) укомплектовывались научными кадрами Московского и Санкт-Петербургского университетов, имеющих прочные связи с научными кругами Европы.

Так, один из ректоров ТГУ профессор Гезехус Н.А. был выходцем Санкт-Петербургского технологического института и занимался изучением теплового действия лучей радия. Его работы по этому направлению обсуждались в научных кругах уже в 1903 году, т.е. непосредственно в тот год, когда это явление было обнаружено.

Выпускниками европейских ВУЗов России были и другие первые исследователи явления радиоактивности и радиоактивных элементов в Сибири (Орлов П.П., Титов В.С., Алексеев Д.В., Пилипенко П.П., Гудков П.П., Соболев М.Н., Обручев В.А. и др.).

Геохимия радиоактивных элементов

Хаос гражданской войны разметал и уничтожил многие архивные материалы тех лет, а что осталось не затронутым, частично или полностью было изъято из открытого пользования и помещено в спецхранилища (материалы Орлова П.П.), либо уничтожено в годы репрессий.

Сегодня эти материалы собираются по крупицам из различных разрозненных не систематизированных источников, средств массовой информации. И сегодня мы имеем далеко не полный перечень имен сибирских исследователей явления радиоактивности.

При описании этих исследований трудно сохранить строгую последовательность событий, также как трудно определить значимость тех или иных исследований. Все работы спрессованы практически в одно десятилетие (1904-1914 гг.) и взаимораскрывают, дополняют друг друга.

Наиболее полно и обстоятельно в российской научной исторической литературе освещена роль профессора медицинского факультета Томского Государственного университета Петра Павловича Орлова. Уже в 1904 году, прибыв в Томск, он начал подготовку к проведению исследований по радиоактивности. В письме от 26 декабря 1904 года академику В.И. Вернадскому он писал:

«Медиков интересует сейчас особенно радий. Хлопочу об отпуске денег на покупку его препаратов и кой-каких приборчиков... Надеемся с Пилипенко П.П. отыскать здесь урановые и ториевые минералы...»

В 1907 году за счет личных средств он организует экспедиции в Енисейскую губернию (первая экспедиция Российской Академии наук была организована только в 1908 г.). В ней принимали участие студенты томских ВУЗов Орлов М.П., Шишкин Б.К. Были получены результаты по радиоактивности воздуха на руднике Юлия, минеральных вод оз. Шира, Доможаково. Орлов П.П. отметил довольно высокую активность ключей и колодцев г.Томска, р. Томи в зимнее время и т.д.

В октябре-ноябре 1909 года профессор Орлов П.П. выступает на заседаниях Общества испытателей и врачей при Томском государственном университете с докладом «Радиоактивные вещества и их нахождение в природе».

Он отмечает находки радиоактивных минералов Алтая, доставленных Пилипенко П.П. (ученик Вернадского В.И., который по его личной просьбе был в свое время принят Обручевым В.А. на работу младшим лаборантом кабинета минералогии ТТИ).

В 1912 году Орлов П.П. по просьбе директора ТТИ Карташова Н.И. исследует образец минерала, доставленного в ТТИ Восточно-Сибирским отделом Русского географического общества. Минерал оказался ортитом с весьма интересными свойствами, о которых было сообщено в материалах Географического общества в 1914 году.

В 1914 году была показана высокая радиоактивность ключей по р. Ушайке

(Заварзинские источники).

В 1915 году работа профессора Орлова П.П. «К вопросу о нахождении радиоактивных веществ в шлихах золотоносных областей России» была опубликована в виде отдельного 6 выпуска Трудов Радиевой экспедиции Императорской Академии наук. Данная работа представляет интерес своими практическими результатами и для исследователей радиоактивности Сибири сегодняшнего дня.

У Орлова П.П. были тесные связи с ТТИ. В своем письме Вернадскому В.И. от 01.07.1913 г. он пишет: «... пользуясь знакомствами в технологическом институте, стараюсь пропагандировать изучение радиоактивных веществ...».

В 1917-1926гг. профессор Орлов П.П. вел курс лекций на физико-математическом факультете ТГУ «Радиоактивные элементы, их свойства и нахождение в природе».

Из анализа сохранившихся материалов видно, что при исследовании радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири у Орлова П.П. были весьма тесные контакты с профессорами Технологического института Ефимовым А.И. (зав. кафедрой физики), Алексеевым Д.А. (химии), геологами и горняками Гудковым П.П., Лаврским А.В., Степановым Б.Л., Тове Л.Л. и др.

По-видимому, такой тесный контакт разнопрофильных специалистов, привлеченных Орловым П.П., и позволил ему разработать фундаментальную научную программу по изучению радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири, которая, по оценке ряда специалистов, была наиболее интересной (Портнов, 1975).

П.П. Орлов был первым исследователем Сибири, кто определял радиоактивность природных объектов на месте, разработав методику и аппаратуру для определения степени радиоактивности источников и атмосферного воздуха, исследовал минералы и горные породы в химической лаборатории Томского университета, а также вел работу по созданию радиологической лаборатории. В общем, П.П. Орлов первым разработал фундаментальную научную программу по изучению радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири.

В Технологическом институте это направление исследований наиболее ярко представлял Вениамин Семенович Титов (лаборант кафедры физики, ученик профессора Лебедева П.Н., будущий профессор МГУ). К изучению радиоактивности вод Белокурихи (Алтай) Титов В.С., по-видимому, приступил в 1905г., т.к. в архивных документах есть его заявление от 25 мая 1905 года с просьбой командировать на Алтай (цель командировки не указана), и уже в марте 1908 года в прошении на имя директора института он пишет:

«Летом 1907 года я имел случай провести, благодаря выписанным физической лабораторией вверенного Вам института приборам Эльстера и Гей-

Геохимия радиоактивных элементов

теля, наблюдения радиоактивности теплых минеральных источников деревни Белокуриха на Алтае. Эти наблюдения убедили меня в очень большой радиоактивности названных минеральных вод.»

«...Кроме того, я убедился», – пишет Титов В.С. «в чрезвычайно большой, превосходящей, по-видимому, радиоактивность газа Нарзана, радиоактивности газа, выделяющегося из Белокуринских источников».

На основании этой записи Совет технологического института в 1908 году командирует Титова В.С. и студента Маркова В.П. в экспедицию по детальному изучению радиоактивности вод и газовых терм деревни Белокуриха, выделив для этих целей 300 рублей (для ориентировки стоимость 1 коровы тогда составляла 10 рублей).

В начале 1909 года с материалами по радиоактивности вод Белокурихи на XII съезде естествоиспытателей и врачей были ознакомлены специалисты России (Дневник № 9, 1909-1910).

В 1913 году в Томске по распоряжению директора технологического института издается книга Титова В.С. «Радиоактивная эманация в водах и газах терм деревни Белокуриха на Алтае».

Данная книга интересна специалистам и сейчас, т.к. позволяет наблюдать динамику изменения радиоактивности в водах и газах.

Позднее изучением радиоактивности этого источника занимались многие ученые г. Томска, в том числе Д.В. Кузнецов, обстоятельные анализы которого по этой проблеме опубликованы в 1936г. (Кузнецов, 1936). При этом обращалось внимание и на радиоэкологические эффекты радона. Так, профессор ТГУ В.П. Чехов (1936) публикует статью о влиянии лечебной воды курорта Белокурихи на развитие растений, отмечая как стимулирующее, так и угнетающее воздействие (Чехов, 1936).

Как пишет в своём исследовании М.С. Хвостова (2006), в 1926 г. в журнале «Курортное дело» была опубликована статья М.П. Орловой, сотрудника Томского государственного университета, также изучавшей радиоактивность природных объектов Сибири. В ней она подводит некоторые итоги исследований радиоактивности природных объектов Сибири и выделяет типы концентраций радиоактивных веществ: 1) коллоид, притягивающий радиоактивные элементы; 2) сами радиоактивные вещества, которые могут выпадать из растворов в виде гелей, концентрируясь таким образом в природных гязях; 3) изоморфные смеси, которые дает радий с нерадиоактивными осадками; 4) аккумуляция пористыми телами (каменный уголь); 5) отложения, образующиеся в процессе выветривания урановых и ториевых руд.

По радиоактивности Сибирских гязей М.П. Орлова отмечает, во-первых, исследованную А.П. Соколовым (1905) читинскую глину, которая была ему прислана; во-вторых, исследования в лаборатории неорганической химии Томского Государственного университета профессором П.П. Орловым и

другими лицами радиоактивности различных грязей и отложений источников. М.П. Орлова приводит эти определения в виде таблицы. Наиболее радиоактивной оказалась грязь с железистого источника курорта «Молоковка», но запас ее незначителен. Также М.П. Орлова отмечает, что в Иркутском университете профессор С.А. Арцыбашев в 1924 г. провел исследование некоторых сибирских грязей на радиоактивность.

Зимой 1924 г. в лаборатории неорганической химии Томского государственного университета М.П. Орлова сама проводила исследования некоторых Сибирских грязей на радиоактивность. В результате проделанных измерений она пришла к выводу, что грязи вообще мало радиоактивны. Наиболее радиоактивными оказались 2 грязи: с озера № 5 группы Балпаша, находящегося верстах в 20 от курорта Боровое и грязь с. Бармашинского питьевого ключа (при впадении его в озеро Щучье, находящееся также в верстах 15 от курорта Боровое). Эти образцы по предложению М.П. Орловой были более подробно исследованы доктором Г.И. Крылевым для выяснения причины их радиоактивности.

Исследования М.П. Орловой указывают на особый интерес, который приобретает эта местность в связи с обнаружением здесь источников с повышенной радиоактивностью. П.П. Орлов и М.П. Орлова установили, что по сравнению с наиболее радиоактивной грязью Фанго в Италии, грязи озера № 5 группы Балпаша и Бармашинского питьевого ключа являются почти равноценными ей в смысле величины активности, и могли бы быть использованы для лечебных целей, тем более, что в озере № 5 ее значительный запас.

М.П. Орлова (1926, С. 20) отмечает, что исследование радиоактивности сибирских грязей можно считать только что начавшимся, т.к. исследования, которые были произведены на тот момент – *«капля в море по сравнению с громадной территорией Сибири, еще не изученной в этом плане и возможно таящей в своих недрах великие богатства – достояние будущего»*.

Историческим моментом в изучении явления радиоактивности и радиоактивных веществ в Сибири была встреча российских ученых с московским купцом Рябушинским П.П. В личном архиве одного из основателей Томского политехнического университета знаменитого ученого, писателя и путешественника академика Владимира Афанасьевича Обручева, хранятся интересные записки о его встрече с этим известным предпринимателем и спонсором науки. Встреча происходила у Рябушинского дома и носила неофициальный характер. Велись беседы с чаепитием.

Встреча происходила в четверг 14 ноября 1913 (1910) года на московской квартире Павла Павловича Рябушинского. На эту встречу были приглашены Вернадский В.И., Обручев В.А., Соколов В.Д. и другие известные ученые. Всего пришло 12 человек.

Рябушинский с интересом выслушал рассказы профессоров Вернадско-

Геохимия радиоактивных элементов

го, Шилова и других ученых о радиации, его значении для науки и человека и о будущем, которое его ожидает. Он, как коммерсант и деловой человек, весьма заинтересовался этим делом и задавал много вопросов. Прощаясь, сказал, что готов профинансировать поиски радия и радиоактивных элементов, но при соблюдении определенных условий теми, кто практически будет осуществлять эти поиски за счет его средств. Как деловой человек, он уже тогда думал, какие практические выгоды можно извлечь из разработки комплекса вопросов, связанных с поисками, добычей радия и применения его на практике.

После встречи Рябушинского П.П. с учеными были приняты меры по ускорению поисков радиоактивных элементов в России. За счет промышленников было организовано две комплексных экспедиции: в Среднюю Азию (в Фергану) и в Забайкалье.

Независимо от этих экспедиций, поисками радия занялись и практические геологи, работавшие в Сибири. После встречи у купца Рябушинского П.П., в Москве Владимир Афанасьевич Обручев предпринял шаги по организации поисков радия в Сибири. Он направил через своего ученика, ставшего его преемником на кафедре в Томском технологическом институте, профессора Гудкова П.П. большую статью, которая вскоре была опубликована в томской газете «Сибирская жизнь» под названием «Ищите радий». В этой статье В.А. Обручев популярно изложил представления о радиации, какую службу он сослужит людям и призвал искать месторождения радия и радиоактивных элементов. Получив письмо своего наставника, Гудков собрал всех работавших под его началом геологов, а также студентов горного отделения, проходивших практику в Сибири, прочел им лекцию о радиации и радиоактивных элементах и предложил попутно с исполнением основных работ по разведке месторождений руд заниматься еще и поисками радия. Однако, результаты этих поисков были малоутешительны. Крупных месторождений тогда открыто не было.

Причинами было то, что никто практически ничего не знал о радиоактивности руд, не была разработана методика поисков этих руд.

О подробностях, как в эти годы сибиряки искали радий, рассказывал бывший студент горного отделения Томского технологического института, впоследствии знаменитый сибирский геолог профессор Николай Николаевич Урванцев.

Студент Урванцев под руководством профессора Гудкова работал в 1913-1917 гг. в Кузбассе на разведке месторождений железных руд. Для поиска радиоактивных руд приборов не существовало. Пользовались рекомендациями Гудкова П.П. Небезынтересно, что ураноносность железных руд Кузнецкого Алатау была доказана только в пятидесятые годы (Кайкова Т.М. и др.).

Снаряженная на деньги Рябушинского П.П. специальная экспедиция занималась поисками радиоактивных элементов в Забайкалье летом и осенью

1914 года. Возглавил Забайкальский отдел Михаил Николаевич Соболев, экономист по образованию. Крупный ученый, он ряд лет проработал в Томском университете и в Томском технологическом институте. Он был в большой дружбе с профессором Обручевым В.А., исследователем Забайкалья и Монголии Потаниным Г.Н. и многими другими учеными, занимавшимися исследованиями Сибири. Профессор Соболев М.Н. был опытным исследователем, хорошо знал местность и, возможно, именно поэтому ему, не специалисту в области геологии, и поручили возглавить Забайкальский отдел Московской экспедиции, как официально была названа тогда эта группа исследователей. Профессор вынужден был заключить с П.П. Рябушинским договор. В соответствии с ним, он не имел права во время работы собирать лично для себя коллекции, делать описания месторождений, передавать, кому бы то ни было любые сведения по работе экспедиции. Все, что касалось экспедиции и ее работы, являлось личной собственностью П.П. Рябушинского, и только он один мог распоряжаться всеми материалами работы.

В работе Забайкальской экспедиции приняли участие многие видные ученые в области петрографии, минералогии, геологии. В числе сотрудников экспедиции, по рекомендации Обручева В.А., был студент горного отделения Томского технологического института Николай Караханов. В конце 1914 года Н.М. Соболев опубликовал краткое сообщение об итогах работы Забайкальской экспедиции. Оно хранилось в личном архиве Чернова А.А. в Институте геохимии им. Вернадского.

Весьма интересной для населения Томской губернии была статья Дмитрия Викторовича Алексеева в газете «Сибирская жизнь» от 9 декабря 1905 года, в которой автор, сотрудник кафедры химии технологического института рассказывал о свойствах радия и о его возможном значении для человека.

Алексеев Д.В. опубликовал еще ряд статей по влиянию радиоактивности на живые организмы. По данным Лозовского И.Т., он уже в 1904 году занимался изучением радиоактивности и радиоактивных веществ. Из газетных сообщений известно о его публичной лекции в г. Томске (газета «Сибирская жизнь» 6 февраля 1904 г.).

К сожалению, его, а позднее и Титова В.С., как неблагонадежных преподавателей, выслали из Томска, и далее вопросами радиоактивности они не занимались.

Первая мировая, затем гражданская война, начавшиеся вскоре после того, как томские технологи приступили к поискам радиоактивных элементов, значительно осложнили работу в этом направлении. Многие геологи и студенты были призваны в армию. Затем в Сибири наступил хаос. Замерзли лаборатории. Исследования надолго были прерваны.

Сложной была судьба этих исследователей. Так, геолог Гудков П.П., возглавивший на недолгое время по просьбе Обручева В.А. работы в Сибири по

Геохимия радиоактивных элементов

поискам радия, был вынужден в 1919 году уехать из Томска во Владивосток, а два года спустя оттуда он уехал в США и там остался. В Америке он работал до самой кончины в 1955 году. Гудков П.П. скончался академиком, главным консультантом США и Мексики по нефти, членом многих научных обществ зарубежных стран. Он скончался крупнейшим геологом мира, знаменитым американским ученым, но всегда оставался при этом истинно русским человеком. Об этом весьма убедительно свидетельствуют его многочисленные письма из США, которые сохранились до наших дней.

Только неблагоприятные обстоятельства помешали томским политехникам в начале века успешно работать в области радия и радиоактивных элементов.

В этот период предвоенного и предреволюционного состояния научной общественностью практически незамеченной осталась командировка Вернадского В.И. в 1914 году в Томскую (командировочное удостоверение сохранилось) и Иркутскую губернии, а также поездка Марии Кюри-Склодовской в Красноярск.

Как отмечает Хахалкин А.А. (1991), Вернадский В.И. посетил Сибирь в июле 1914. Он работал в Забайкалье. В своих воспоминаниях он пишет:

«... Весь план работы мы выполнили, но признаюсь, было временами довольно трудно вести работу среди мобилизации и тревоги...».

Интерес к радиевым рудам в Сибири, по-видимому, был не случаен. Хахалкин А.А. (1991) высказывает мысль, что это связано с высокой ценой на радий в мире, а также то, что в 1913 году правительства Австро-Венгрии и Германии (главные поставщики сырья для получения радия) наложили запрет на вывоз радиоактивных руд из своих стран, объявив их государственной собственностью.

Из сообщений печати было известно, что районы Сибири весьма интересны для выявления руд, содержащих радий. Так, только в 1914 году в журнале «Горные и золотопромышленные известия» было опубликовано свыше 30 материалов по данному вопросу (Хахалкин, 1991), в том числе такие, как:

- «О необходимости широкого общественного почину в деле поисков и исследования радиоактивных руд России» – Борейша В.М., – № 7, 1914, – С. 135-144;
- «Радий в Сибири», – № 2, 1914, – С.36;
- «Урановая руда на Байкале», – № 12, 1914, – С.257.

Именно в последней работе сообщалось *«... о выезде экспедиции во главе с Кюри на Байкал для разведки урановых руд ...».*

Эта заметка используется Обручевым В.А. при составлении книги «Библиография Бурят-Монголии (1890-1936)», на которую ссылаются советские историографы науки при обсуждении вопроса о практически незамеченном в

научном мире факте пребывания дважды лауреата Нобелевской премии, выдающегося исследователя радиоактивности и радиоактивных элементов Марии Кюри в Сибири (Старосельская-Никитина, 1963).

Как отмечает М.С. Хвостова (2006) большой объем исследований минеральных источников Забайкалья был проделан доктором И.А. Багашевым. Еще в 1905 г. он написал книгу, содержащую описание 165 минеральных источников Забайкалья и результаты 61 анализа этих источников (Багашев, 1905).

12 мая 1910 г. на соединенном заседании Физико-медицинского общества при Московском университете И.А. Багашев сделал доклад: «Минеральные источники Забайкалья и задачи их изучения» (1910). Он развивал в этом докладе основные положения, изложенные ранее в его книге «Минеральные источники Забайкалья» (1905), и показал важность и необходимость дальнейшего изучения минеральных источников Забайкалья. По его мнению, геологические особенности Забайкалья обусловили радиоактивность минеральных источников этой области. Кроме того, он ссылаясь на проделанные работы профессора А.П. Соколова (1905) по определению высокой радиоактивности глины из той части России и П.П. Орлова (1912), отметившего, что в Забайкалье должны находиться радиоактивные источники.

Физико-медицинское общество выделило 500 руб. на продолжение работ доктора И.А. Багашева по исследованию источников Забайкалья. О предварительных результатах произведенных исследований И.А. Багашев доложил обществу уже в октябре 1910 г. (Багашев, 1910). Он сообщил, что им были обследованы на радиоактивность минеральные источники шести районов Забайкалья. Радиоактивность вод двух последних районов с девятью казачьими поселками И.А. Багашев изучал в связи с тем, что в этих районах были распространены заболевания, такие как эндемический зоб и остеоартрит, связанные, по его мнению, с питьевой водой. Всего же им было исследовано на радиоактивность 60 источников Забайкалья, было произведено 112 отдельных определений радиоактивности. В результате проделанной работы И.А. Багашев установил, что обследованные им источники обладают довольно большой радиоактивностью, обусловленной, по-видимому, наличием эманации радия в воде. Одновременно им было установлено, что заболевания населения казачьих поселков зависят от высокой радиоактивности питьевой воды (от 2,25 до 10,22 ед. Махе) (Багашев, 1911).

Радиоактивность некоторых источников Сибири попутно с исследованием рудообразования месторождений золота определял в 1910 г. геолог-минералог В.К. Котульский, производивший в это время исследования в Баргузинском округе по заданию Геологического комитета. Им были исследованы на радиоактивность: Туркинские горячие серные воды, Гаргинский серный горячий ключ, Сеюйские серные воды, горячий ключ Кучихыр, Умхейские горячие воды, горячий ключ Мегдылкон, Монгойские горячие ключи, теплые

Геохимия радиоактивных элементов

ключи на берегу озера Иркано, холодный ключ на левом берегу Верхней Ангары и горячий ключ на правом берегу р. Желинды (Котульский, 1912). Кроме того, В.К. Котульский измерил активность воздуха пещеры, расположенной в известняках пади Пещерной. Радиоактивность большинства исследованных им источников была невелика, за исключением холодного Верхне-Ангарского ключа, радиоактивность которого оказалась самой высокой в мире (10776 ед. Махе). Однако результаты, полученные В.К. Котульским, вызвали сомнение, так как при втором измерении он получил цифру 8568, а при третьем – 4968 ед. Махе. Столь высокая радиоактивность источников не подтвердилась исследованиями Е.С. Бурксера (1915).

Л.Н. Богоявленский (1925, 1926) также много сделал для определения радиоактивности в природных объектах Сибири. В 1920 г. Сибирский отдел здравоохранения обратился в Геологический комитет с просьбой направить Л.Н. Богоявленского для определения радиоактивности горячих источников у села Новая Белокуриха Алтайской губернии. Л.Н. Богоявленский (1926) подтвердил вывод В.С. Титова о том, что радиоактивность источников обусловлена эманацией радия. К сожалению, в своей работе этот исследователь не удосужился упомянуть об исследованиях радиоактивности курорта Белокуриха томским исследователем В.С. Титовым в 1905-1909 годах и опубликованных в 1913 г. (Титов, 1913).

В Белокурихе Л.Н. Богоявленский должен был помочь найти новые источники минеральной воды. Геологическая карта этого района еще не была составлена, поэтому Л.Н. Богоявленский разработал свою систему поиска. По его мнению, выходы горячей радиоактивной воды должны быть связаны с вероятно существующей системой трещин, по которым вода поступает на поверхность, создавая повышенную радиоактивность. Л.Н. Богоявленский изготовил простейший электроскоп, измерил радиоактивность воздуха непосредственно у источников и в нескольких точках на территории курорта. Зна-



◀ Л.Н. Богоявленский – исследователь радиоактивности вод. Первый ввёл понятие о радиационной съёмке

чения повышенной активности нанес на план местности и по этим точкам попытался определить систему сбросов и трещин. По его указанию в зоне сбросов и трещин были пробурены скважины, которые дали приток радиоактивной воды. Свои измерения по аналогии с геодезической и геологической съемкой он назвал радиометрической съемкой (Богоявленский, 1925). Этот термин вскоре был принят и другими исследователями (Хвостова, 2006). На статьи Богоявленского ссылались в советской и иностранной научной литературе, а предложенный им метод сразу стал одним из направлений геофизики-радиометрии.

Отчет по проведенным исследованиям Л.Н. Богоявленский, переслал в Геолком, который был рассмотрен на очередном заседании в декабре 1920 г. и получил высокую оценку. Сам же Л.Н. Богоявленский сразу понял особую и широкую перспективу подобного измерения естественной радиоактивности для поисков природных вод, а может быть, и полезных ископаемых.

В течение ряда лет она использовалась для разведки полезных ископаемых только с большим содержанием радиоактивных элементов, таких, как радиоактивные воды и руды. Особое значение имели разведочные работы в Тюя-Муюне, на единственном в то время в нашей стране руднике, где проводилась промышленная добыча радиоактивных руд. Подготовка экспедиции в Тюя-Муюн заняла много времени. Но участвовать в экспедиции Л.Н. Богоявленскому не пришлось. Радиометрическую съемку сделал профессор Г.О. Ерчиковский.

Инженером-технологом Э.Э. Карстенсом (1908, 1910), работавшим в химической лаборатории Кавказских Минеральных Вод (КМВ), в 1907 г. началы исследования минеральных источников района КМВ на радиоактивность. 2 декабря 1908 г. на заседании Русского бальнеологического общества в Пятигорске он доложил о результатах. Им была определена радиоактивность 26 минеральных источников и составлена таблица активностей минеральных источников по группам. Были изучены: Пятигорские, Ессентукские, Железноводские, Кисловодские воды. Его исследования отличались от других тем, что измерение радиоактивности источников он проводил в полевых условиях, а не в лаборатории по истечению времени.

В 1910 г. под руководством Е.С. Бурксера была создана Одесская радиологическая лаборатория, целью которой являлось исследование атмосферы, воды, целебных грязей, минералов и руды Украины, Крыма и Кавказа на радиоактивность. Известна работа Е.С. Бурксера по радиоактивности углей в Кузбассе. Это был один из первых научных радиологических центров, оказавших влияние на развитие радиационных исследований в других регионах России.

«Труды химической и радиологической лаборатории», выпускаемые Е.С. Бурксером с 1911 г. были одним из первых в России печатным систематичес-

Геохимия радиоактивных элементов

ким изданием по изучению радиоактивности и их носителей-радиоактивных элементов.

Радиоактивность некоторых природных объектов Крыма и Кавказа изучал выпускник Московского университета, химик-радиолог В.И. Спицын, в основном это исследования грязей, минеральных источников и пород, в частности в Кубанской области в местечке Алексеевский Горячий ключ в период с 1914-1921 гг.

Первая информация о наличии месторождений радиоактивных минералов в России принадлежит И.А. Антипову, которому в 1899 году через химика Геолкома, профессора Б.Г. Карпова были переданы образцы с медного месторождения Тюя-Муюн, обрабатываемого китайцами ещё в древности. В них, И.А. Антипов обнаружил урановый минерал – хальколит (медный уранит). Об этом он сделал сообщение на Минералогическом обществе в 1900 году. Он отмечал, что урановые минералы в Российском государстве редкость, а исследованный им минерал является богатой урановой рудой. В 1904 году инженер Х.И. Автунович начал его добычу на личные деньги (Погодин и др., 1977).

Это были образцы с первого уранового месторождения Российского государства – знаменитого Тюя-Муюна, давшего в 1922 году первый российский радий (Погодин и др. «Как добыли советский радий», 1977), на изучении и освоении которого воспиталась большая плеяда специалистов в области урановой геологии, геохимии и химической технологии: А.Е. Ферсман, Д.И. Щербаков, В.Г. Хлопин, Г.О. Ерчиковский, Е.А. Ненадкевич, И.Д. Курбатов, С.П. Александров, И.Я. Башилов, А.А. Байков, А.П. Герасимов, Я.В. Самойлов, В.И. Спицын, А.С. Уклонский, А.А. Чернов и др.

Открытие радиоактивности привлекло внимание не только химиков и физиков, но и геологов, и, прежде всего, в Европе, обративших внимание, что с использованием этого явления можно определить возраст планеты и причину её тепла (Р. Стретт (Рэлей), Дж. Джоли, Б. Болтвуд и др.).

26 октября 1904 года, открывая заседание Русского минералогического общества академик А.П.Карпинский отметил, что радиоактивные вещества, открытые в минералах урана представляют интерес как объект исследования, которым занимается общество (Ильина, 1973), и не более чем.

Геологи России ещё не были подготовлены к пониманию величайшего открытия А. Беккереля, хотя в 1907 г. по представлению А.П. Карпинского, Ф.Н. Чернышева и В.И. Вернадского Российской Академией наук было принято решение начать систематическое изучение на территории России радиоактивных минералов и даже была выделена сумма в 10 000 рублей.

Потребовалось время и была необходима гениальная интуиция В.И. Вернадского, присутствующего на докладе Дж. Джоли в 1908 году на съезде Британской ассоциации содействия развитию науки (Дублин, 1908). Вот как вспо-

Глава 1. Радиогеохимия: от истоков до наших дней

минает об этом событии сам В.И. Вернадский на общем собрании 17-й сессии Международного геологического конгресса (Москва, 1937): *«Я думаю, что немногие здесь присутствующие были на съезде в Дублине в 1908 году и имели счастье слушать доклад Джоли и с ним беседовать. Мне Джоли тогда открыл глаза, и в 1910 г. я выступил в заседании Академии наук с речью “Задачи дня в области радия” ...».*

Этот программный доклад определил направление деятельности его организационного и научного потенциала на многие годы творческой жизни учёного. Он стал лидером российской науки в области изучения природной радиоактивности и её носителей – радиоактивных элементов.

По-видимому, этот год следует считать началом зарождения науки о радиоактивных элементах в России.

В 1909-1910 гг. Академией наук, совместно с Минералогическим обществом был командирован для изучения месторождений радиоактивных минералов в Фергану сотрудник В.И. Вернадского К.А. Ненадкевич, им был собран и привезен большой материал.

Он организует систематический выпуск Трудов Радиевой экспедиции Академии Наук, в которых печатаются его программные статьи и исследования других исследователей, в том числе публикуется работа П.П. Орлова (вып. 6, 1915) в области радиоактивности.

Летом 1911 г. Академией наук были организованы первые исследования радиоактивных минералов в Забайкалье, Закавказье, Фергане, на Урале, в которых приняли участие В.И. Вернадский, Я.В. Самойлов, К.А. Ненадкевич, Г.И. Касперович, Е.Д. Ревуцкая, В.И. Крыжановский, А.Е. Ферсман и другие. Эти исследования длились 3 года, отчеты о проделанной работе опубликованы в «Трудах Геологического и Минералогического музея АН».

В 1911-1912 гг. в Санкт-Петербурге под руководством В.И. Вернадского была организована Минералогическая лаборатория при Геологическом и Минералогическом музее Академии Наук. В Минералогической лаборатории изучались радиоактивные минералы. На базе лаборатории в 1922 г. создан Радиевый институт, роль которого в становлении и развитии учения о радиоактивности в России трудно переоценить.

Изучив ссылки на месторождения радиоактивных минералов в Российской империи, В.И. Вернадский (1912) пришел к выводу о малой изученности страны в этом отношении.

В 1914-1916 гг. были осуществлены экспедиции на Урал, Кавказ, в Среднюю Азию, Сибирь, Забайкалье, Южное Прибайкалье. В экспедициях участвовали: В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, В.И. Крыжановский, Е.Д. Ревуцкая, Д.И. Мушкетов, Д.В. Наливкин, Л.С. Коловрат-Червинский, К.А. Ненадкевич, В.А. Зильберминц и др. Богатейшие материалы, собранные участниками экспедиций, прерванных в связи с первой мировой войной, были пере-

Геохимия радиоактивных элементов

везены в Геологический комитет и Минералогическую лабораторию для последующих исследований. В.И. Вернадский организовал издание «Трудов Радиевой комиссии», в которых помещались отчеты о работе экспедиций (всего в свет вышло 10 номеров).

В 1915 г. была создана Комиссия по изучению естественных производительных сил России (КЕПС) под руководством В.И.Вернадского. После 1917 г. КЕПС развернула большую экспедиционную и научно-исследовательскую работу по изучению полезных ископаемых страны, географическому описанию, составлению почвенной карты и по поискам месторождений радиоактивных минералов и руд.

По мере того, как накапливались данные о содержании радиоактивных веществ в земной коре, минеральных водах, глинах, почвах и об ионизации воздуха, появилось понятие о естественном радиационном фоне. основоположником учения о естественном радиационном фоне является В.И. Вернадский (1926, 1965), им были сформулированы фундаментальные идеи о роли радиогенного тепла в эволюции Земли, закономерностях рассеивания и аккумуляции естественных радионуклидов, очерчены основные контуры исследования естественного радиационного фона как самостоятельной научной проблемы.

До 1940-х гг. изучение естественной радиоактивности природных объектов проводилось эпизодически, исследователи не располагали достаточно точными методиками определения радиоактивных веществ. К работам в этот период относятся также исследования В. Оболенского (1919), В.И. Баранова (1926, 1929), Е.Г. Грачевой (1928, 1938), А.А. Ломакина (1927), Е.С. Меркуловой (1937) по радиоактивности атмосферы и атмосферных осадков. Изучением радиоактивности минеральных источников занимались В.И. Баранов, А.Н. Огильви (1916), И.Е. Старик (1936) и др.

В.И. Вернадский (1926, 1965), как основатель биогеохимии показал, что существует зависимость биохимических процессов в организмах и развития жизни на Земле от химического элементарного состава земной коры, включая явление радиоактивности. Для изучения химического состава живого вещества создаётся отдельный отдел при КЕПС, который затем преобразуется в специальную биогеохимическую лабораторию (Биогел), работу которой возглавлял В.И. Вернадский, а его главным помощником становится А.П. Виноградов, с которым в дальнейшем связан новый этап развития геохимии. Исследования в этом направлении вели А.Е. Ферсман, А.П. Виноградов и др., которые установили, что большое влияние на распределение и миграцию урана в биосфере оказывает химический состав почвообразующих пород, природных вод и особенности процессов почвообразования в различных биоклиматических зонах.

В СССР изучением содержания урана и радия в почвах занимались В.И.

Баранов, С.Г. Цейтлин (1941).

В 1932 году В.И. Вернадский делает доклад в Германии и Бунзеневском обществе, в котором поднимается вопрос о необходимости составления радиоактивной карты биосферы на основе количественного изучения рассеянных радиоактивных атомов – U, Th, Pa, Ra, Rb и т.д. – в количественном их распределении, нанесенном на детальную геологическую и минералогическую карту, т.е. впервые ставится вопрос о составлении радиогеохимической карты России. Идея создания этой карты была реализована значительно более позже, почти через 40 лет (Смыслов, 1974, «Радиогеохимические исследования ...», 1974 и др.)

Через 24 года после своего первого выступления на Общем собрании Российской Академии Наук В.И. Вернадский, выступая с докладом в отделении математических и естественных наук «О некоторых очередных проблемах радиогеологии» (Известия Академии Наук СССР», 1935, № 1) подводим итог исследованиям в области изучения радиоактивности и радиоактивных элементов применительно к геологическим наукам. *«Сейчас можно и нужно говорить о новой создающейся науке – о радиогеологии, науки о радиоактивных свойствах нашей планеты.... Она не только имеет для нас глубочайшее значение, так как связывает с новой физикой и с новой химией – в конкретной земной обстановке – науки о жизни и о нас самих, но и потому, что она дает в руки человека, новые пути и новые формы овладения природой, новую силу».* (Вернадский, 1935, с. 2).

В этой же работе он говорит, что подготовительная работа по созданию этой новой науки закончена.

В своем докладе «О значении радиогеологии для современной геологии» на Международном геологическом конкурсе в Москве (1937) он делает вывод об особенностях геохимии радиоактивных элементов, что они являются рассеянными и «всюдными». *«Все земное вещество без исключения – горные породы, минералы, воды, газы, живые организмы – проникнуты атомами радиоактивных элементов, все содержит – соответственные радиоактивному распаду их количества...»*, пишет В.И. Вернадский (Вернадский, 1939, с. 215-230).

В этой же работе, со ссылкой на В.Г. Хлопина, естествоиспытатель приводит среднее содержание радиоактивных элементов в планете и выделяемом ими тепла (табл. 1.1).

Обращает на себя внимание величина Th/U отношения, составляющая, согласно этих данным, 3.3, что находится в соответствии с постоянством этой величины для магматических горных пород.

В шестом разделе «Очерков геохимии» (третьем русском издании, 1934) В.И. Вернадский делает обобщение по основным вопросам геохимии радиоактивных элементов и отмеченные ими геохимические особенности урана и

Содержание радиоактивных элементов в планете Земля
и выделяемого ими тепла

Элемент	Количество элемента в граммах	Количество тепла, гкал/час
Уран	$28,08 \times 10^{20}$	$22,15 \times 10^{16}$
Торий	$92,11 \times 10^{20}$	$20,27 \times 10^{16}$
Калий	$8,81 \times 10^{21}$	$8,48 \times 10^{15}$
Рубидий	$2,99 \times 10^{22}$	$1,99 \times 10^{14}$
Самарий	$2,62 \times 10^{23}$	$6,17 \times 10^{15}$

тория находят полное подтверждение в последующих работах всех специалистов, работающих в этом направлении.

Прежде всего это общие и отличительные особенности геохимии урана и тория в магматическом, гидротермальном и эндогенном процессах, обусловленной разными валентностями нахождения урана (+4, +6) и тория (только +4); «всюдность» их присутствия; постоянство величин Th:U отношения в продуктах магматических процессах; существование радиоактивного равновесия между Ra b U принимаемом за $3.7 \cdot 10^{-7}$, Ra на 1 г U.

В соответствии с этим он выделяет три типа месторождений урана и тория:

- 1) Минералы пегматитовых жил кислых пород;
- 2) Минералы, осажденные в минеральных жилах из гидротермальных водных растворов при сравнительно высокой температуре и давлении;
- 3) Минералы, образованные в биосфере или в стратосфере из урансодержащих растворов при невысокой температуре.

В заключении этого раздела он пишет: *«Надо найти и познать радиогеохимию планеты, часть новой области геологии – радиогеологии»* (Вернадский, 1934).

Обращает на себя внимание огромное количество ссылок на первоисточники в этой работе... Их более 1000. К великой чести В.И. Вернадского надо признать, что он был в курсе всех наиболее важных событий и публикаций в этой области, которые были на тот момент времени (табл. 1.2), чего не скажешь о зарубежных авторах, если, например, судить по книге «Ядерная геология», написанная 24 ведущими учёными западных стран, изданной Геологической службой США и переведённой на русский язык в 1957 году В этой весьма интересной и полезной книге нет и ссылки на В.И. Вернадского, хотя на некоторые работы российских учёных они есть.

Этот этап становления учения о геохимии радиоактивных элементов можно назвать радиевым. Именно в первую очередь изучалось его содержа-

Таблица 1.2

Хронология наиболее важных событий, способствующих становлению и развитию учения о геохимии радиоактивных элементов

Год	Событие	Автор
1	2	3
1789	Открытие урана как химического элемента	М.Г. Клапрот
1828	Открытие тория как химического элемента	И.Я. Берцелиус
1896	Открытие явления засвечивание фотопластинки солями урана невидимыми лучами (лучи Беккереля), позднее названное Марией Кюри радиоактивностью	А. Беккерель
1898	Открытие радиоактивности у тория	Независимо друг от друга Г. Шмидт (Германия) М. Кюри (Франция)
1898	Открытие нового радиоактивного элемента- полония (Po) из урановой руды. Впервые употреблен термин радиоактивность	М. и П. Кюри
1898	Открытие нового радиоактивного элемента радия (Ra) из урановых руд	М. и П. Кюри
1899	Открытие неоднородности излучения урана альфа и бета-радиоактивность	Э. Резерфорд
1899	Открытие газообразных радиоактивных элементов, без их идентификации	Р. Оуэнс
1900	Открытие изотопа UX	Независимо В. Крукс А. Беккерель
1900	Открыт новый радиоактивный элемент актиний (Ac)	А. Дебьерн
1900	Открытие торона (Tn) и его свойств	Э. Резерфорд
1902	Предложена теория распада	Э. Резерфорд и Ф. Содди
1900	Высказана идея, что радиоактивность является эндотермической реакцией.	Э. Резерфорд и Мак-Кланг
1900	Расчёт тепла выделяемого U, Th, Ra	
1902	Обнаружение радиоактивности воздуха	Эльстер и Гейтель
1903	Открытие эманации радона (Rn)	П. Кюри и Ж. Данн
1903	Обнаружение выделение тепла солями радия	П. Кюри и А. Лаборд
1903	Установление факта, что He является продуктом распада Ra	В. Рамзай и Ф. Содди

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3
1904	Установление факта, что соотношение Ra и U постоянно	Г. Мак-Кой
1906	Доказано постоянство отношения U/Ra и U/Th в земных телах	Э. Резерфорд и Б. Болтвуд
1905	Открытие радиотория	О. Ган
1905	Подтверждение факта постоянства Ra:U отношения и предположение что Pb может быть одним из продуктов радиоактивного распада	Б. Болтвуд
1905	Открытие радиоактивности рубидия (Rb)	Д. Дж.Томсон
1906	Статья о радиоактивной теплоте Земли	Джон и Джоли
1906	Первые количественные определения содержания Ra в породах и минералах, расчёт выделяемого тепла	Р. Стретт (лорд Рэлей)
1906	Первая попытка расчёта абсолютного возраста по отношению Ne к U.	Э. Резерфорд
1906	Исследование содержания радия в метеоритах	Р. Стретт (лорд Рэлей)
1907	Открытие нового радиоактивного элемента иония (Jo)	Б. Болтвуд
1907	Открытие радиоактивности у К.	Н. Кэмпбелл
1907	Установлено влияние радиоактивности на геологические процессы.	Одновременно Джон Джоли и Мюгге
1908	Установлено, что ядро плехроичных двориков радиоактивно Определено содержание Ra в морской воде	Дж. Джоли
1909	Подтверждение, что только Rb является конечным продуктом урановой серии Предложено уравнение радиоактивного распада	Дж. Грей Бэтман
1910	Публикации работы В.И.Вернадского	Э. Ферми
1910	«О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи» и её публикация	Э. Ферми
1911	Издается монография «Химия радиоэлементов»	Ф. Содди
1912	Подготовлена монография «Радиоактивные вещества и их излучение» в которой в первые вводится термин «ядро»	Э. Розерфорд
1913	Вводится понятие «изотопы»	Ф. Содди
1914	Доказано, что гамма-излучение имеет электромагнитную природу и от рентгеновских лучей отличается меньшей длиной	Э. Резерфорд и Е. Андраде
1923	В США в составе Национального исследовательского Совета создана комиссия по измерению геологического возраста радиоактивными методами и комиссия по физике Земли	

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3
1925 1924	Доказано, что испускание альфа и бета-частиц сопровождается гамма-излучением Выход книги В.И.Вернадского «Очерки геохимии» в Париже на французском языке	Л. Мейтнер
1932	Публикация доклада В.И. Вернадского на заседании Бунзеневского общества в Германии «Радиоактивность и новые проблемы геологии» Публикация на русском языке в сб. «Основные идеи геохимии» в 1935. В.И. Вернадский ставит проблему по созданию радиоактивной карты биосферы на основе количественной оценки U, Th, K, Ra в природных объектах.	Э. Ферми
1932	Предложен метод использования толстослойных фотоимпульсий для альфа-частиц.	Л.В. Мысовский
1934	Открытие изотопа Н-третия	М. Олифант П. Гартек Э. Резенфорд
1934	Первый синтез трансуранового элемента с Z=93 (нептуний) Выступление В.И.Вернадского на Общем собрании Российской Академии Наук с докладом «Задачи дня в области радия».	Э. Ферми
1934 1934	Получение искусственных изотопов Открытие радиоактивности самария (Sm)	Э. Ферми М. Кюри и Ф. Джوليو
1935	Установлено, что радиоактивность К обусловлена изотопом K^{40}	Г. Хевеши
1937	Доклад В.И. Вернадского на общем собрании Международного геологического конгресса в Москве «Значение радиогеологии для современной геологии».	Л.В. Мысовский
Декабрь 1938	Открытие процесса деления урана	О. Ган и Ф. Штрассман
1939	Подтверждение предположения о делении урана од действием нейтронов	О. Фриш, Л. Мейтнер
1939	Разработана теория деления ядер	Независимо: Н. Бор Я.И. Френкель
1939	Открытие третьего природного изотопа урана (U^{235})	А. Нир
1940	Открытие спонтанного деления урана	К.А. Петржак и Г.Н. Флеров
1940	Впервые осуществлено разделение изотопов U^{238} и U^{235}	А. Нир
1940	Опубликованы выводы о возможности цепной ядерной реакции и её взрывном бесконечном характере	Я.Б. Зельдович и Ю.Б. Харитон

Геохимия радиоактивных элементов

ние в природных объектах и, соответственно его материнский изотоп – уран. Исследования велись с использованием электроскопов с предварительной радиохимической подготовкой, стали появляться методы альфа-радиографии с использованием ядерных фотоэмульсий (Л.В. Мысовский, И. Кюри и др.)

Для интенсификации работ по радию в 1918 году в Петрограде было создано Радиевое отделение, работой которого руководил Л.С. Коловрат-Червинский и близко одновременно создаётся Радиевая ассоциация, предтеча будущего Радиевого института. После многочисленных преобразований и объединений в 1922 году утвержден Радиевый институт РАН, который возглавил В.И.Вернадский.

В отличие от других Радиевых институтов и лабораторий мира (Париж, Вена, Манчестер и др.) в российском его аналоге существовал геохимический отдел, необходимость которого была обусловлена тем, что надо было найти в России источники радиевых и мезоториевых руд.

Этот институт дал плеяду блестящих исследователей в области разработки и методов анализа радиоактивных элементов (Л.В. Мысовский, И.Е. Старик, Л.Я. Атрашенков и др.), методов опробования горных пород (И.Е. Старик и др.), геохимические исследования горных пород (Л.В. Камлев, А.Я. Крылов и др.), почв (В.И. Баранов), нефтесодержащих и морских вод (В.И. Баранов, В.Г. Хлопин и др.), разработки методов определения абсолютного возраста (Э.К. Герлинг и др.).

На этом этапе интенсивно изучались радиевые воды. В 1920-х годах в СССР во многие перспективные в отношении радиоактивных минералов районы были направлены экспедиции и геологические партии для разведки и изучения радиоактивных руд и редких газов. Особенно тщательно исследовались условия выхода гелия и других газов, являющихся продуктами распада радиоактивных элементов. В конце лета 1926 г. один из участников такой экспедиции – А.А. Черепенников, проводивший поиски редких газов на Севере, заметил, что из заброшенной буровой скважины № 1 бывших нефтяных промыслов на р. Ухте вместе с горючими газами изливалась вода, образующая красноватый осадок (Черепенников, 1928). Им было отобрано несколько проб газа и воды. Первые радиологические исследования этих проб проводил представитель Радиологического отдела Института прикладной геофизики – А.А. Ломакин и Радиологической лаборатории Главной палаты мер и весов – Л.Н. Богоявленский. Анализ первой же пробы воды, сделанный Л.Н. Богоявленским в апреле 1927 г. в Ленинграде, вызвал сенсацию. В ухтинской воде радия оказалось значительно больше, чем в водах знаменитой гейдельбергской скважины, и, примерно, в 5 раз больше, чем в рассолах Иоachimов-сталь. Как только стали известны эти результаты, на Ухту срочно выехали радиологи, геологи и другие специалисты. В этом районе была организована радиометрическая съемка довольно обширной территории, обследованы на

радиоактивность все естественные водные источники – реки, озера, нефтяные пластовые и другие глубинные воды, а также природные газы. Все стремились как можно скорее определить границы водоносного пласта и выявить запасы радиеносной воды. Но прежде чем можно было хотя бы ориентировочно подсчитать запасы воды и решить вопрос о добыче радия, необходимо было узнать происхождение высокой радиоактивности пластовых вод, механизм и источник их обогащения радием. По поводу источника обогащения вод радием высказывались самые различные гипотезы. Тщательные исследования этого, явления позволили получить ясный ответ только через несколько лет. Сначала Л.Н. Богоявленский и А.А. Ломакин, как и немецкий геолог В. Саламон, решили, что причиной высокой радиоактивности пластовых вод являются неизвестные богатые радиоактивные руды, залегающие ниже нефтеносных горизонтов. Но, согласно установленному геологическому строению района, не было никаких оснований предполагать существование неизвестных радиоактивных руд или других концентрированных скоплений радиоактивных веществ. Ни сами нефтеносные пески, ни подстилающие горизонты и окружающие горные породы не содержали радий выше обычных средних значений. Л.Н. Богоявленский пересмотрел свои взгляды и выдвинул другую версию об обогащении вод радием. Он предположил, что сначала происходит выщелачивание радия сульфатными пластовыми водами из первичных урановых и ториевых руд кристаллического фундамента. На следующем этапе, во время бактериальных процессов, как считал Л.Н. Богоявленский, радий восстанавливается и происходит перевод его солей в раствор и воду. По предположениям Б.А. Никитина и Л.В. Комлева (1930), радий первоначально должен был бы концентрироваться в нефти в процессе ее образования из живых организмов. Эта гипотеза не подтвердилась. Наиболее точное объяснение высокой радиоактивности нефтяных пластовых вод было дано В.И. Барановым, руководившим в то время радиологической лабораторией Московского университета (Баранов, Курбатов, 1933). Результаты его исследований показали, что соотношение урана к торию в пробах ухтинской воды такое же, как у большинства горных пород, не содержащих повышенных концентраций радиоактивных элементов. В связи с этим В.И. Баранов предположил, что радиоактивные элементы попали в глубинные воды из обычных пород в результате сложных и неизвестных тогда геохимических процессов.

В статье «Ухтинское месторождение радия» (1928) Л.Н. Богоявленский сообщил, что со временем содержание радия в воде увеличивается. Уже через год радия в пластовой воде было $7,4 \times 10^{-9}$ г/л, а наибольшее значение, по определению Главной палаты мер и весов, составляло $7,6 \times 10^{-9}$ г радия на литр воды. Из ухтинской воды была начата промышленная добыча радия. На месте вода обрабатывалась серной кислотой, полученные водные концентраты доставлялись в Ленинград в Радиевый институт, и там по технологии, раз-

Геохимия радиоактивных элементов

работанной В.Г. Хлопиным, производилось извлечение радия.

После открытия радия в нефтяных пластовых водах Ухты вопрос о происхождении радия в погребенных водах привлек внимание ученых и практиков. Сначала Радиевым институтом, а потом Институтом геохимии и аналитической химии АН СССР стали проводить количественные измерения содержания радия, урана, тория и других радиоактивных элементов не только в нефтяных пластовых водах, но в других природных водах.

Сообщение о совершенно исключительном количестве радия в пластовых водах Новогрозненского района, обнаруженном работниками нефтепромысловой лаборатории В.С. Тверцыным и В.Б. Милиным, появилось в конце 1929 г. в журнале «Нефтяное хозяйство». Сразу же в Грозный направились представители Радиевого института – Б.А. Никитин и Л.В. Комлев. На средства Союзнефти в течение последующих трех-четырёх лет пластовые воды нефтепромыслов Грозного и Баку были обследованы на радиоактивность. Были открыты радиеносные воды в Баку, на Челекене и в Средней Азии. Результаты исследований радиоактивности нефтяных пластовых вод во многих районах СССР, проведенных Радиевым институтом, были опубликованы в трудах института, докладах Академии наук СССР и Французской академии наук.

Открытие радия в нефтяных пластовых водах, по мнению В.И. Вернадского, заставило в сильной степени углублять и менять представление об его истории. Радий в пластовых водах сконцентрирован в новой интересной и важной форме, требующей немедленного и длительного разрешения (Вернадский, Хлопин, 1932). Изучение радиоактивности нефтяных пластовых вод показало весьма разнообразную форму концентрации радия, на которую большое влияние оказывает химический состав самих вод и окружающих горных пород. Происходящие химические процессы оказались гораздо сложнее, чем это представлял Л.Н. Богоявленский. Работами, главным образом, Государственного радиевого института, разных учреждений бывшего Геологического Комитета и Академии Наук СССР, установлено нахождение богатых радием и иногда мезоторием подземных вод на глубинах в сотни метров от земной поверхности в ряде нефтеносных районов: на Ухте, Чусовских городках, Эмбе, Грозненском районе, Дагестане, Апшеронском полуострове (Баку), Челекене, Нефтедаге, Фергане. На всем огромном протяжении от бассейна Печоры до Предкавказья, Закавказья, берегов Каспийского моря и Ферганы – во всех изученных нефтеносных бассейнах Союза встречается одно и то же новое явление – обогащение радием глубоких солевых и рассольных, холодных (Ухта) и горячих (Грозный) подземных вод нефтеносных районов.

В.И. Вернадский (1932), оценивая работы русских ученых в этой области, говорит о том, что в последние годы вскрылись явления огромного, еще не вполне осознанного значения в истории радия, получается совершенно

Глава 1. Радиогеохимия: от истоков до наших дней

новая картина его распределения в земной коре, открывается его негаданная концентрация в подземных водах – в пластовых – и, может быть, в водах подземных водоемов. В то же время он подчеркивает, что обнаруживается огромный новый источник добычи радия. Новое явление, по его мнению, заключается в том, что в стратисфере вскрывается неожиданная, богатая радием область вод, отсутствующих в биосфере (все наземные воды), и в более глубоких слоях земной коры (воды вулканов и минеральные источники).

В результате изучения радиоактивности и химического состава нефтяных пластовых вод, проведенного в нашей стране в 1929-1932 гг., было установлено, что радиоактивные нефтяные пластовые воды – явление, весьма распространенное на нашей планете, а не уникальное, как думали раньше. Кроме того, процесс обогащения радием нефтяных пластовых вод начали рассматривать самостоятельно, не связывая его с формированием нефти. В дальнейшем изучением этого явления занимался В.А. Сулин (1935). Сущность формирования глубинных нефтяных пластовых вод, по В.А. Сулину, соответствует процессам опреснения, преобладающим в формировании вод суши, и концентрации солей в водах морей и океанов. В 1940-х годах в Радиевом институте исследования радиоактивности пластовых вод проводились под руководством И.Е. Старика, который также занимался изучением механизма обогащения пластовых вод радием.

В 1930-х годах в Радиевом институте под руководством В.И. Вернадского начали изучать содержания урана в природных водах суши с целью нахождения урановых месторождений (Радиевый институт..., 1972).

В.И. Вернадский (1930) впервые отмечает, что установление существования вод, несущих радий, заставляет обратить внимание на другое, грандиозное и важное явление в истории природных вод и радиоактивных элементов, получающее в то время новое освещение. Это явление – радиоактивность морской воды.

Первые советские исследования на радиоактивность морских осадков были выполнены К.Г. Кунашевой в 1944 г. В образцах донных отложений, поднятых со дна Баренцева моря, она определила несколько повышенное содержание радия и тория (Кунашева, 1944).

С момента открытия деления ядер изотопа U^{235} человечество находится на грани открытия уникального источника энергии – энергии деления ядра атома, когда при распаде 1 ядра U^{235} выделяется 212 Мэв энергии, а реакция является цепной и самоподдерживающейся.

К сожалению, человеческий разум смог увидеть использование этой энергии только в военных целях. Все технически развитые страны (Германия, Англия, США и Россия) занялись разработкой ядерных программ, предусматриваемых создание ядерного оружия. Исследования этого времени почти все становятся закрытыми.

Геохимия радиоактивных элементов

К сожалению, в российском варианте освещения этого этапа отсутствует объективная оценка роли В.И. Вернадского и его коллег-геохимиков. Считается, что у истоков ядерной программы СССР был И.В. Курчатов. Но это совсем не так. Опубликованные дневники В.И. Вернадского (В.И. Вернадский. Дневники. 1938-1942. – М., Наука, 1999) позволяют воссоздать тот исторический отрезок времени.

«26.05.40 г. ... Уже в Узком получил из Вашингтона вырезку из New York Times от 5.V. ... о новой атомной энергии урана-235. ... Никогда не думал, что доживу до реальной постановки (вопроса) об использовании внутриатомной энергии.

16.06.40 г. ... В Президиуме вчера прошёл вопрос об уране. Я сделал доклад ..., но результат достигнут. Огромное большинство не понимает исторического значения момента. Надо направить записку в правительство.

22.07.40 г. Образована комиссия по урану при Академии Наук.

30.07.40 г. Окончательно образована Комиссия ...: меня (зам председателя), Хлопина (председателя), Иоффе (зам. председателя). Члены: Ферсман, Вавилов, Лазарев, Фрумкин, Мандельштам, Капица, Кржижановский, Курчатов, Щербаков, Харитон, Виноградов.

1.06.41 г. ... Но у нас идут споры – физик направляет внимание на теорию ядра, а не на ту прямую задачу, которая стоит перед физико – химиками и геохимиками – выделение изотопа 235 из урана».

Наиболее ярко об этом сравнительно кратковременном этапе развития учения о радиоактивности можно прочитать в книге В. Юнга «ярче тысячи солнц» (Юнг, 1961).

Начиная с этого времени все исследования по геохимии радиоактивных элементов были направлены на выявление особенностей миграции и концентрирования радиоактивных элементов и, прежде всего, урана, как главного компонента ядерной бомбы.

Особенно преуспевали в этих работах советские учёные под руководством А.П. Виноградова, Д.И. Щербакова, А.Г. Бетехтина, А.А. Саукова, В.В. Щербины и др.

В 50-е годы Л.В. Комлев в радиевом Институте разрабатывает радиогеохимическую типизацию гранитоидов, в основу которой положены материалы многочисленных исследований в различных регионах и, прежде всего, Украины. В ней выделяются ураноносные гранитоиды.

На Украине, в связи с выявлением урановых месторождений в глубоко-метаморфизированных породах докембрия, ведут активно радиогеохимические исследования Я.Н. Белевцев, А.И. Тугаринов.

Геохимией радиоактивных элементов в щелочных породах занимается В.И. Герасимовский. В осадочных породах радиоактивные элементы изучает М.Н. Альтгаузен.

Глава 1. Радиогеохимия: от истоков до наших дней

В этот период времени появляются обобщения по геохимическому и геологическому значению радиоактивности (Г.В. Войткевич, 1948, 1953, 1954).

В 1947-1955 гг. начались широкомасштабные обследования рек европейской части СССР – Северной Двины, Печоры, Невы, Волги, Оки, Камы, Дуная и др. – под руководством И.Е. Старика и Д.С. Николаева с сотрудниками О.С.Меликовой, Ф.Е. Старик, Л.Я. Антрашенков и др. (Старик и др., 1958). Затем на содержание урана были исследованы сибирские реки – Обь, Иртыш, Ангара, Селенга, Лена и среднеазиатские – Амударья, Сырдарья и др. Кроме речных вод изучались также воды озер – Ладожского, Байкала, Севана и др. В результате многолетних исследований были собраны сведения о содержании урана в природных водах страны, установлены вариации в содержании урана и изотопов уранового ряда в водах. В частности установлены большие вариации содержания урана в водах и его накопления в ряде бессточных водоемов крупных аридных областей. Эти исследования дали материал для установления основных закономерностей миграции урана в водной среде и ее зависимости от характера процессов выветривания горных пород и климатической зональности установлено.

Подводя итоги почти 50-летних исследований радиоактивности природных вод русскими и советскими учеными (1904 – начало 1950-х гг.), Т.Д. Ильина (1988), говорит о формировании новой научно-технической дисциплины – радиогидрогеологии. С помощью методов, применяемых в этом научном направлении, стало возможным получить представление о связи подземных и поверхностных вод, условиях питания и скорости движения подземных потоков, взаимодействии подземных вод с породами и т.д.

Следует отметить, что наряду с лепестковыми электроскопами для измерения радиоактивности начинают внедрять и счётчик Гейгера – Мюллера и микрорадиографические методы с использованием толстослойных фотопластинок. Широко используются методы радиохимии для выделения и концентрирования радиоэлементов.

Происходит реанимация сцинтилляционных счётчиков (в начале XX столетия использовали спинтарископы – экраны из сульфида цинка, на поверхности которых появлялись вспышки (сцинтилляции) при попадании α -частиц). Именно аппаратура с использованием сцинтилляционных счётчиков с применением разнообразных фотоумножителей привела к бурному развитию разнообразных методов измерения, как общей радиоактивности, так и отдельных её составляющих (содержание U, Th, K и др.), в том числе в варианте аэрометодов.

В СССР и других странах идёт стремительный рост информации по геохимии урана и тория в минералах и горных породах. Об этом можно судить по материалам Женевских конференций по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955, 1958), материалы которой переведены на русский

Геохимия радиоактивных элементов

язык. В работах учёных США Е.С. Ларсена, Ж. Фейра, Дж. А.С. Адамса, Кеннета Ж. Белла, Ганса Петерсона, Льюис Х. Аренса, Г.И. Нейрберга, а также учёных из бывшего СССР И.И. Абрамовича, Е.Г. Высокоостровской, Р.Д. Гаврилина, В.И. Герасимовского, Л.В. Дмитриева, Е.М. Еськовой, А.Я. Крылова, Л.Л. Леоновой, Д.А. и И.Г. Минеевых, А.И. Полянова, А.И. Семёнова, А.А. Смыслова, Л.В. Таусона, С.Д. Туравского, В.В. Чердынцева и других содержатся данные об особенностях накопления урана и тория в магматических образованиях. Аналогичные данные по метаморфическим и осадочным образованиям содержатся в работах Я.Н. Белевцева, Н.П. Ермолаева, Н.Н. Плумана, В.М. Гавшина, Ф.П. Кренделева, Г.М. Шора, М.Н. Альтгаузена и др.

Обо всём спектре этих исследований можно судить по публикациям в специально созданном журнале «Геохимия», систематический выпуск которого начался в 1956 году.

Обстоятельные обобщения по этим вопросам были сделаны в книгах «Ядерная геология» (М., Изд-во Иностранной литературы, 1956), «Радиометрические методы поисков и разведки урановых руд» (М., ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1957).

Венцом, подводящим итог радиогеохимических исследований в бывшем СССР, стала коллективная монография «Основные черты геохимии урана» под редакцией А.П. Виноградова (М., 1963) и издание 3-х томной монографии «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов» (М., Наука, 1964), в которой можно увидеть много информации по урану и тории, геохимическая судьба которых тесным образом связана с редкими элементами.

К концу 60-х годов XX столетия режим секретности в бывшем СССР в отношении геохимии U и Th несколько ослаб, что позволило провести в 1972 году в г. Новосибирске под непосредственным началом Ф.Н. Шахова Первую Всесоюзную конференцию по радиоактивным элементам, а в 19... аналогичную конференцию в г. Душанбе.

В материалах этих конференций представлены уникальные сведения по геохимии урана и тория в горных породах и геологических процессах. Произошёл своеобразный информационный прорыв в некогда закрытой для широкого обсуждения области знаний.

В работах А.И. Тугаринова, Л.В. Комлева, В.И. Герасимовского, А.А. Смыслова, А.И. Перельмана, М.Н. Альтгаузена, Н.Н. Амшинского, С.Д. Туравского, Г.М. Шора, Р.П. Готтих, В.И. Данчева, С.Г. Батулина, А.И. Лаубенбаха, Ф.А. Алексеева, В.М. Гавшина, А.С. Митропольского, В.П. Ковалёва, А.Д. Ножкина, С.Д. Расуловой, С.Ф. Винокурова, Р.С. Журавлёва, Д.К. Осипова, Ю.В. Ильинских, В.П. Ковалёва, С.М. Кравченко, И.Г. Берзиной, А.И. Полякова, Г.Б. Наумова, С.В. Мельгунова, В.К. Титова, Б.К. Львова, Ю.М. Пузанкова, В.А. Злобина, А.Г. Миронова, Н.П. Ермолаева, Е.В. Плющева, О.П.

Глава 1. Радиогеохимия: от истоков до наших дней

Соборнова и многих других были показаны не только уровни накопления радиоактивных элементов в горных породах и минералах, но и их индикаторная роль в процессах породо- и рудообразования. Анализ этих материалов всё ещё ждёт своего исследователя.

В конце 70-х годов в практику радиогеохимических исследований интенсивно внедряются полевые гамма-спектрометрические исследования, которые позволяют с высокой точностью и достоверностью определять содержание урана, тория и калия в геологических образованиях, а в лабораториях появились новые методы их определения: рентгеноспектральный, лазерно-люминесцентный, нейтронно-активационный, метод запаздывающих нейтронов, осколочная (f) радиография, что позволило получать информацию об уровнях накопления радиоактивных элементов и формах их нахождения в любых природных образованиях, в том числе живом веществе и т.д.

Всё это позволило перейти к осуществлению мечты В.И. Вернадского о создании карты радиоактивности России. Она была создана коллективом авторов ВСЕГЕИ под редакцией А.А. Смыслова и Л.И. Тихомирова (Санкт-Петербург, 1996). Сегодня мы можем, используя данную карту увидеть многие закономерности в рассеянии и концентрировании радиоактивных элементов в земной коре.

Обобщение материалов по геохимии радиоэлементов в природных объектах за последнее десятилетие можно найти в материалах Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 1996, 2004).

ГЛАВА 2

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Свойства радиоактивных элементов

2.1.1. Строение атомов и основные свойства урана, тория и продуктов их распада

Строение атомов и свойства природных радионуклидов, вследствие их большой значимости для человечества и уникальности этих свойств достаточно хорошо изучены и изложены в значительном количестве публикаций, в том числе в ряде монографических изданий.

Уран и торий – наиболее распространенные члены семейства актиноидов, в которое входят также актиний, протактиний и еще десять трансурановых элементов. Это определяет значительную общность их химических свойств. Семейство актиноидов ($5f$ элементов) – химический аналог семейства лантаноидов ($4f$ элементов). Близость к лантаноидам играет важную роль в геохимии урана и тория. По величине ионных радиусов U^{4+} ближе к группе «тяжелых» лантаноидов («иттриевая группа»), а Th^{4+} – к группе «легких» («цериевая группа») (табл. 2.1). Еще более близки величины ионных радиусов U^{4+} и Th^{4+} , что обуславливает идентичность их химических свойств.

Торий

Торий (Th) – радиоактивный химический элемент, открыт в 1828 году И.Я. Берцелиусом. Назван в честь скандинавского бога грома Тора. Атомный номер 90, атомная масса 232,039.

Атом тория представлен радиоактивными природными изотопами: ^{232}Th (~100%, $T_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$ лет); ^{228}Th (радиоторий X и UX_1' , $T_{1/2} = 1,9$ лет); ^{230}Th (ионий I_0 , $T_{1/2} = 8 \times 10^4$ лет), ^{234}Th (уран X_1-UX , $T_{1/2} = 24,1$ дня); ^{227}Th (радиоактивный X-UX; $T_{1/2} = 18,7$ дня); ^{231}Th (уран Y-UY, $T_{1/2} = 25,5$ ч). Известно несколько искусственных короткоживущих (секунды, минуты) изотопов Th. ^{232}Th является вторым по распространенности природным радиоактивным изотопом в земной коре ($1,2 \times 10^{-3}\%$), уступает только ^{87}Rb ($4,16 \times 10^{-3}\%$).

Торий ($5f^0 6d^2 7s^2$) – радиоактивный fd -металл из группы Ac, в периодической системе расположен в 7-м периоде в IV группе вместе с Ti, Zr, Hf и лантаноидами. При совместном рассмотрении с лантаноидами является гомологом Ce, по диагонали соседствует с La, Gd, Lu, по горизонтали – с Ac, Ra, и Pa, U. Ко всем этим металлам он более или менее близок по химичес-

Величины ионных радиусов (по Аренсу), Å*

Элемент	Группа	Валентность			
		3+	4+	5+	6+
Ac	актиноиды	–	–	–	–
Th		(1,08)	1,02	–	–
Pa		(1,05)	0,98	0,80	–
U		1,03	0,97	0,87	0,80
La	лантаноиды	1,14	–	–	–
Ce		1,07	0,94	–	–
Pr		1,06	0,92	–	–
Nd		1,04	–	–	–
Sm		1,00	–	–	–
Eu		0,98	–	–	–
Gd		0,97	–	–	–
Tb		0,93	0,81	–	–
Dy		0,92	–	–	–
Ho		0,91	–	–	–
Er		0,89	–	–	–
Tm		0,87	–	–	–
Yb		0,86	–	–	–
Lu	0,85	–	–	–	
Y	иттрий	0,92			

Примечание: * – взято у Н.А. Титаевой, 2000.

ким свойствам. По термическим свойствам ближе всего к Y и Lu, по энергии образования изолированных атомов – к Zr, Hf, U. Сочетание высокой температуры плавления – Th (металл) 1800°C и ThO₂ 3222°C, близкой к таковой Ti, и большой химической активности (близкой к активности Mg) отличает Th от U и большинства других металлов.

По химическим свойствам он довольно близок к РЗЭ, особенно к Се. Оба проявляют наиболее устойчивую в природе валентность (Th⁴⁺, Се⁴⁺), но по сравнению с Се торий образует более устойчивые комплексные соединения. Th окисляется на воздухе при температуре 20°C, реагирует с H₂O с образованием защитной пленки ThO₂; при низких температурах взаимодействует с F (ThF₄), при нагревании (до ~45°C) – с Cl, Br, I, S, при 600°C – с H₂ (ThH₂), при 800°C образует нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, а также интерметаллы и сплавы, пока не установленные в природе. Многие соли Th (галогениды, кроме F, сульфаты) растворимы в H₂O и разбавленных кислотах. При

Геохимия радиоактивных элементов

20°C хорошо растворим $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ – 190,7 г/100 г, практически не растворим ThF_4 – 0,2 г/100 г, а ThCl_4 реагирует с H_2O . Не растворимы фосфаты, хроматы, молибдаты, оксикарбонат, оксалат, сульфит. Характерно образование многочисленных комплексных соединений Th^{4+} , в том числе растворимых (карбонатные и другие комплексы).

В химии известны различные состояния окисления Th; наиболее устойчив Th^{4+} : $([\text{Rn}])\text{ThO}_2$, $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}(\text{aq})$, ThF_4 , ThCl_4 , ThF_7^{3-} , соли Th^{4+} , комплексы. Гораздо менее устойчивы Th^{3+} (ThI_3), и Th^{2+} (ThO , ThH_2).

Стандартный потенциал восстановления E^0 (В): $\text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Th}^0 = -1,83$ (кислый раствор); $\text{ThO}_2 \rightarrow \text{Th}^0 = -2,56$ (щелочной раствор) и окисления $\text{Th}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Th}(\text{ОН})_4$ (тв.) = $-2,48$. Гидроксид (произведение растворимости $10^{-39} - 10^{-42}$) $\text{Th}(\text{ОН})_4$ начинает осаждаться из растворов при $\text{pH} \geq 3,5$; в присутствии карбонатов щелочных металлов и солей органических кислот образует растворимые комплексы (Титаева, 1991). При $\text{pH} \geq 3,5$ микроконцентрации тория образуют в растворе коллоидный $\text{Th}(\text{ОН})_4$. Процесс гидролиза Th^{4+} носит сложный характер, предполагает наличие, кроме $\text{Th}(\text{ОН})_4$, и других форм: $\text{Th}(\text{ОН})^{3+}$, $\text{Th}_2(\text{ОН})_2^{6-}$ и др. В порошке торий пироморфен, температура воспламенения 270°C, нижний предел взрываемости 75 г/м³.

Уран

Открыт в 1789 году, но в чистом виде (металл серо-стального цвета) выделен только в 1841 году. Уран является самым тяжелым из относительно распространенных на Земле элементов. Представлен тремя радиоактивными природными изотопами ^{238}U (99,275%), ^{235}U (0,720%) и ^{234}U (0,005%).

Уран ($5f^3 6d^1 7s^2$) является *fd*-металлом и принадлежит к 6-й группе периодической системы, подгруппе актиноидов: по группе наиболее близок к W, Mo, в какой-то мере к Ho, Nd, а по периоду – к Th.

Металлический U, как и торий, взаимодействует с O_2 с образованием защитной пленки оксидов, неравновесных при комнатных температурах (t) и давлении (p). Соединения UO часто содержат N и C, а UO_2 и UO_{2+x} окисляются при повышении температурах и давлении до более высоких оксидов вплоть до UO_3 . Из многочисленных кислородных соединений наиболее устойчивыми считаются UO_2 (тип флюорита $\text{U}_{16}\text{O}_{36+m}$) и соединения типа уранила $[\text{UO}_2]^{2+}$ или $\text{U}_{5n}\text{O}_{13n+3}$, которые относятся к двум разным гомологическим рядам оксидов U. Металлический U имеет сильную восстановительную способность, в порошке пироморфен, сильный комплексообразователь, образует фториды, нитриды, гидриды, сульфиды, а также сплавы с металлами. Характерная особенность химии U – высокая летучесть его карбидов, галоидов, уранилов и др. У всех соединений U преобладают основные свойства (рис. 2.1). Металлический U реагирует с H_2O при $t > 100^\circ\text{C}$. UH_3 , UC_2 и UC реагируют с холодной и горячей H_2O .

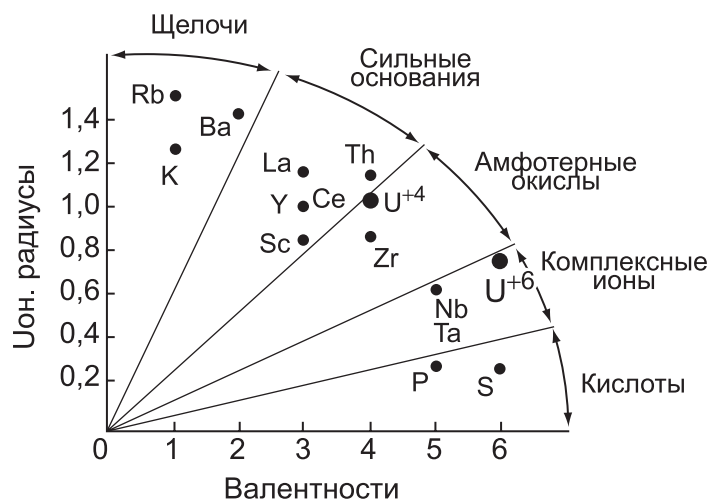


Рис. 2.1. Кислотно-щелочные свойства урана, тория, редких и редкоземельных элементов.

Химически U весьма активен, имеет переменную валентность – 3⁺, 4⁺, 5⁺, 6⁺; особенно устойчивое состояние в геохимии и минералогии имеют U⁶⁺ и U⁴⁺, которые ведут себя как разные элементы. В природе уран существует в двух степенях окисления: +4 и +6. В лабораторных условиях получены слабоустойчивые U (III) и U (V).

U⁴⁺ в природе по свойствам наиболее близок к Th⁴⁺, лантаноидам: TR⁴⁺ (Ce⁴⁺, Pr, Tb), TR³⁺ (Nd, Ho), и к элементам иттриевой группы. U отличается от всех элементов очень крупным размером комплексного катиона (UO₂)²⁺, способным образовывать собственные урановые минералы. В этом отношении катион U⁶⁺ сходен с анионами W⁶⁺ (WO₄²⁻) и особенно с Mo⁶⁺ (Mo₄²⁻) устойчивостью анионных комплексов. Менее устойчивы другие состояния окисления U. Стандартные потенциалы восстановления E⁰ (В):

	VI	V	IV	III	0				
Кислый раствор	UO ₂ ²⁺	-0,16	UO ₂ ⁺	-0,38	U ⁴⁺	-0,52	U ³⁺	-1,66	U ⁰
Щелочной раствор	UO ₂ ²⁺ (ОН) ₂	-0,3	UO ₂	-2,6	U(ОН) ₃	-2,10	U ⁰		

Примеры типичных простых соединений в разных степенях окисления: U⁶⁺: UO₃(U₃O₈), UO₂²⁺ (aq), соли, UF₆, UCl₆, комплексы: U⁵⁺ (f⁴) U₂O₅, UO₃³⁺ (aq) – неустойчив, UF₅, UCl₅, UF₆, UF₇²⁻, UF₈³⁻; U⁴⁺ (f²) [U(H₂O)_x]⁴⁺ (aq), UO₂, соли, UF₄, UCl₄ и т.д., [UCl₆]²⁻; U³⁺ (f³) [U(H₂O)]³⁺ (aq) (неустойчив), UF₃, UCl₃ и т.д., U(C₅H₅)₃; U²⁺ (f³d¹) UO?.

Уран (IV) в своих соединениях присутствует в форме иона U⁴⁺. По химическим свойствам он близок к Th (IV), Y (III) и тяжелым лантаноидам иттриевой группы. С химической точки зрения ион U⁴⁺ является слабым основа-

Геохимия радиоактивных элементов

нием. Он существует лишь в сильноокислых растворах и при понижении кислотности гидролизуетсЯ с образованием $U(OH)_4$. Гидроксид $U(OH)_4$ слабо растворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах. Диоксид урана UO_2 практически не реагирует с водой до $300^\circ C$, нерастворим в HCl , но хорошо растворяется в HNO_3 и смесях кислот. Из соединений U (IV) наиболее растворимы в воде UCl_4 и $U(SO_4)_2$. Вследствие этого U (IV) устойчив в сильноокислых сульфатных, хлоридных и нитратных растворах. Силикаты U (IV) растворимы в сильноокислых средах. U (IV) склонен к образованию комплексных соединений, где имеет координационное число 8. Известны карбонатные, сульфатные, оксалатные и другие комплексы U^{4+} . Большинство из них малоустойчиво, причем устойчивость падает с повышением температуры. Например, в карбонатных растворах U (IV) образует устойчивый в избытке карбоната комплекс $U(CO_3)_5^{6-}$.

Отличительной особенностью, отличающей геохимию U^{4+} от лантаноидов, Ti^{2+} и других элементов-гидролизатов является высокая среди катионов степень подвижности в водных растворах. Этот вывод впервые был сделан В.И. Вернадским в 1930 г. в его «Очерках геохимии». Он писал, что история U совершенно иная, чем у Th . «Во-первых, существование нескольких окисей урана, обладающих очень различными свойствами, и во-вторых существование многочисленных природных соединений, легко растворимых в воде биосферы, и в подземных водах...». Этот вывод получил подтверждение геологической практикой, а теоретически – в систематике Ф.А. Летникова по значениям удельной гидратации (АН ккал/г). В ряду повышения АН он занимает самое высокое положение среди ионов группы очень высокой подвижности и соседствует с такими ионами, как F^- и HS^- в ряду $SO_4^{2-} < Cl^- < F^- < U^{4+} < Ti$.

Уран (VI) – наиболее устойчивая степень окисления урана при свободном доступе воздуха. Валентность 6 является высокой даже для такого крупного катиона, как U^{6+} . Он энергетически неустойчив и в водных растворах мгновенно гидролизуетсЯ с образованием комплексного двухвалентного катиона уранила UO_2^{2+} . Например, $UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$.

По размерам уранил-ион превышает все известные в природе катионы и равен $6,04-6,84 \text{ \AA}$ (рис 2.2). В связи с этим он не может изоморфно замещать другие катионы в химических соединениях и в природе легко образует собственные минералы.

UO_3 – весьма активное химическое соединение. ВзаимодействуЯ с кислотами, образует растворы солей уранила. По представлениям Е.С. Макарова (1973), в минералах (уранинитах, настуранах) UO_3 находится в виде уранильных групп, где для компенсации положительного заряда в пустоты решетки внедряются ионы O^{2-} : $UO_2^{2+} \times O_2 = UO_3$. Соединения $U(VI)$ сравнительно хорошо растворимы и устойчивы в водных растворах. Наиболее растворимы уранил-нитраты. Хорошо растворимы сульфаты уранила и оксигалогениды (UO_2Cl_2 и UO_2F_2). UF_6 и UCl_6 летучи, но в присутствии паров воды

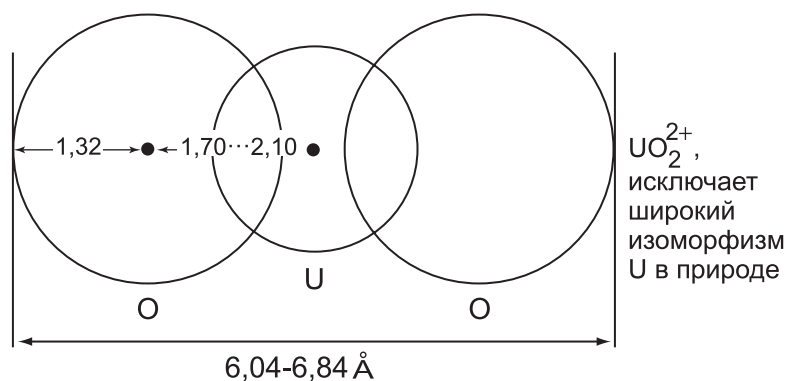


Рис. 2.2. Строение уранильного комплекса 6-ти валентного урана.

легко гидролизуются, переходя в оксигалогениды. Растворимы многие соли уранила с органическими кислотами. Типичными труднорастворимыми соединениями U (VI) являются фосфаты, арсенаты, ванадаты.

U (VI) проявляет большую склонность к образованию комплексных соединений, которые играют важную роль в его геохимии. Во всех этих соединениях уран находится в форме уранил-иона, который имеет координационные числа 4 и 6. Комплексообразование U (VI) с Cl^- , Br^- и NO_3^- идет слабо. Наиболее важное значение в природных условиях имеют карбонатные, сульфатные, фторидные, фосфатные и гидроксильные комплексы. Аквагидроксокомплексы уранила образуются при ступенчатом замещении аквагрупп в акваионе уранила $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и имеют форму $[\text{UO}_2(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ (n – от 0 до 6) (Наумов, 1978).

Карбонатные комплексы образуют семейство соединений, среди которых в водных растворах устойчивы лишь $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Первый преобладает в растворе с избытком ионов CO_3^{2-} и при разбавлении переходит во второй. Следующей ступенью является образование слабо растворимого карбоната уранила UO_2CO_3 . Фторидные комплексы образуются лишь в средах с высокими концентрациями фтора. Так, для 25°C пороговая концентрация фтора должна составлять 0,5 мг/л (Наумов, 1978). Сульфатные комплексные соединения уранила по строению подобны карбонатным, однако по прочности уступают не только карбонатным, но и фторидным. Они характерны лишь для кислой среды с pH 2-4. Очень важную группу комплексных соединений уранил-ион образует с органическими кислотами (щавелевой, уксусной, лимонной, группой гумусовых кислот и т. д.).

Ионы U^{6+} наиболее устойчивы в условиях окислительной обстановки и отличаются от U^{4+} более высоким значением ионной плотности; в водных растворах неустойчивы и гидролизуются с образованием UO_2^{2+} и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и др., а при наличии CO_3^{2-} – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ и др. Гидроксил-уранильный комплекс $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ устойчив при pH 4,5-7, осаждение карбонатных

Геохимия радиоактивных элементов

комплексов начинается при $\text{pH} > 4,5$, сульфатных – 4, гуминовых и фульво-комплексов – при $\text{pH} \sim 7$. Важное химическое свойство U (особенно U^{6+}) – его сильная восстановительная способность, например для Fe^{3+} . Соединения U^{6+} , растворимы в H_2O , особенно уранил-нитраты, а также сульфаты и оксигалогениды (UO_2Cl_2 и UO_2F_2); UF_6 и UCl_6 летучи, но легко гидролизуются, образуя оксигалогениды. $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворим в холодной (0,0006 г/100г) и горячей (0,008г/100г) H_2O ; UF_4 (0,01 г/100г при 20°C), UF_6 , UCl_4 и UCl_5 гигроскопичны и также реагируют с H_2O при 20°C ; хорошо растворим сульфат $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (151,4 г/100г при 20° и 237,8 при 100°C) и UO_2F_2 (64,4 г/100г при 20° и 74 при 100°C) [128]. Главные нерастворимые соединения U^{6+} – оксиды, фосфаты, арсенаты и ванадаты, которые известны в качестве экзогенных урановых минералов. Характерна тенденция U^{6+} к образованию комплексов с карбонатными, сульфатными, фторидными, фосфатными (но не Cl, Br, NO_3^-). Важное значение имеют устойчивые гидросокомплексы, карбонатные и органические (с щавелевой, лимонной, гумусовыми и другими кислотами) комплексы; сульфатные характерны только для кислой среды. Существенное значение в геохимии U имеют потенциалы окисления-восстановления в условиях различных pH с изменением направления реакции $2\text{Fe}^{2+} + \text{U}^{6+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{U}^{4+}$ в кислой среде справа налево, а в щелочной – слева направо. Этим определяется разнообразие природных обстановок, приводящих к миграции и осаждению U на различных геохимических барьерах.

Радий (Ra)

Известны 4 природных изотопа радия: ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,2$ дня), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,6$ дня), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1602$ года), ^{228}Ra ($T_{1/2} = 8,8$ года). Радий – щелочноземельный элемент, близкий по химическим свойствам к барию. В своих соединениях радий и барий изоструктурны. Радиус иона $\text{Ra}^{2+} = 1,44 \text{ \AA}$, $\text{Ba}^{2+} = 1,38 \text{ \AA}$. Как и все щелочноземельные элементы, радий обладает единственной формой окисления +2, мало склонен к комплексообразованию, находится в водных растворах в форме иона Ra^{2+} . Радий обладает более основными свойствами, чем барий. Растворимы в воде хлориды, бромиды, йодиды, сульфиды и нитраты радия. Слабо растворимы его сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы, фториды и оксалаты. Как следует из этой характеристики его свойств, условия миграции радия отличаются от миграции урана, что нередко приводит к нарушению радиоактивного равновесия.

Радон (Rn)

В природе известно 3 изотопа радона: ^{222}Rn (радон, $T_{1/2} = 3,8$ дня), ^{220}Rn (торон, $T_{1/2} = 54,5\text{с.}$), ^{219}Rn (актинон, $T_{1/2} = 3,9\text{с.}$), представляющие ряды распада ^{238}U , ^{232}Th и ^{235}U .

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

Химические свойства радона определяются его положением в группе благородных газов Периодической системы. В соответствии с этим, для него характерна химическая инертность и валентность, равная 0. Он не вступает в реакцию с кислородом даже в искровом разряде и в присутствии катализаторов. В обычных условиях радон находится в молекулярном состоянии в виде Rn. Однако он может образовывать клатратные соединения с водой, фенолом, толуолом. Связь в таких соединениях поддерживается за счет ванн-дер-ваальсовых сил. При взаимодействии с газообразным фтором радон способен давать соединения типа RnF₄, сокращаясь при этом с ксеноном. Аналогично криптону и ксенону радон образует гексагидраты. Rn·6H₂O, изоморфен с H₂S·6H₂O и SO₂·6H₂O.

Изотопы радона растворимы в воде и других жидкостях. Коэффициент растворимости в воде при 15°C варьирует от 0,25 до 0,30. Растворимости радона падает при повышении температуры. При кипячении он полностью удаляется из раствора.

Существенно выше его растворимость в органических жидкостях. Хорошая растворимость его в жирах обуславливает его концентрирование жировыми тканями. Радон сорбируется на поверхности твердых тел. Различного рода неограниченные гели и органические коллоиды весьма прочно удерживают адсорбированный радон. Лучшим сорбентом является активированный уголь. Адсорбированный радон очень подвижен и легко перераспределяется в твердом теле от крайних молекулярных слоев в более глубокие зоны. Десорбция радона происходит при нагревании. С активированного угля он полностью десорбируется при 350-400°C. Выделения радона из одной фазы в другую называют эманированием. Коэффициент эманирования радона kRn равен отношению количеству радона, выделившегося из твердого или жидкого тела к его количеству, образовавшемуся в этом теле за тот же интервал времени. Он варьирует от доли процента до десятков процентов.

Полоний (Po)

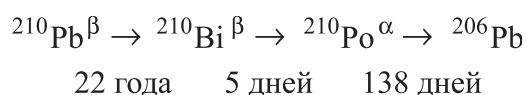
В природе известен ряд изотопов полония: ²¹⁰Po (T_{1/2} = 138 дней), ²¹⁴Po (T_{1/2} = 1,6×10⁻⁴с), ²¹⁸Po (T_{1/2} = 3,5 мин) – ряд ²³⁸U; ²¹¹Po (T_{1/2} = 0,52с), ²¹⁵Po (T_{1/2} = 1,8×10⁻³с) – ряд ²³⁵U; ²¹²Po (T_{1/2} = 2,9×10⁻⁷с) и ²¹⁶Po (T_{1/2} = 0,15с) – ряд ²³²Th. Из их характеристик видно, что практическое значение для геохимии может иметь лишь относительно долгоживущий ²¹⁰Po.

Химические свойства полония определяются его положением в VIA группе Периодической системы. Он обладает конфигурацией электронных оболочек подобной селену и теллуру и по химическим свойствам близок к ним. В соответствии с принадлежностью к VIA группе он имеет несколько степеней окисления: -2, +2, +3, +4 и +6. Po³⁺ имеет сходство с Bi. Наиболее устойчив в растворе Po⁴⁺. В природные растворы Po поступает в ультрамикроне-

Геохимия радиоактивных элементов

центрациях. Он склонен к образованию псевдоколлоидов, которые возникают в результате адсорбции Po на коллоидных частицах двуокиси кремния, органических веществ и т. д. Адсорбция носит ионообменный характер. При pH 1-4 Po находится в негидролизированных ионных формах; при pH 6-7 наблюдаются гидролиз и образование положительно заряженных коллоидных частиц; при pH 8-9 Po находится в виде отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов. В сильнощелочной среде образуется анион PoO_3^{2-} . Образование псевдоколлоидов происходит в растворах, где произведение растворимости никак не может быть достигнуто.

Для Po характерна способность к комплексообразованию с различными анионами. Геохимическое значение имеет лишь наиболее долгоживущий изотоп – ^{210}Po . Он образуется при распаде ^{222}Rn . Обычным его спутником является более долгоживущий ^{210}Pb (22 года), из которого ^{210}Po образуется по следующей цепочке:



Протоактиний (Pa)

Атом Pa ($5f^5 6d^1 7s^2$) состоит только из радиоактивных изотопов. В природе установлено лишь два изотопа: ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,43 \cdot 10^4$ лет) – ряд ^{235}U , ^{234}Pa (2 изомера $T_{1/2} = 6,75\text{ч}$ и $1,175\text{мин}$) – ряд ^{238}U .

Расположен в V группе периодической системы с Ta, Pr, Dy и др. и геохимически близок к этим элементам, являясь химическим аналогом тантала. По некоторым свойствам близок также к Zr и Hf.

Протоактиний – член семейства актиноидов и, соответственно, по химическим свойствам близок к U и Th. Как и U, взаимодействует с кислотами и водяным паром и не реагирует со щелочами. Относится к химически инертным элементам (как и Ta), но на воздухе Pa^{4+} окисляется в Pa^{5+} с образованием защитной пленки. Соединения Pa слабо растворимы, легко гидролизуются и быстро адсорбируются коллоидными частицами других веществ, образуя псевдоколлоиды на поверхности твердых фаз. Наиболее типичные простые соединения разной валентности: Pa^{4+} – PaO_2 , $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ (aq), PaF_4 , PaCl_4 и т.д.; Pa^{5+} – Pa_2O_5 , PaO^{2+} (соединения), PaF_5 , PaCl_5 и т.д., $[\text{PaF}_6]^-$, $[\text{PaF}_3]^{3-}$; Pa^{3+} – PaJ_3 .

Катионы протоактиния легко образуют комплексные соединения, однако большинство из них так же неустойчиво к гидролизу, как и простые соединения. В водных растворах сравнительно устойчивы лишь фторидные, сульфатные и некоторые органические комплексные соединения.

Металлический Pa при повышенной температуре образует гидрид (250°C), карбид (1200°C), оксид Pa_2O_5 ($> 650^\circ\text{C}$); известны соединения PaP,

PaP_2 , Pa_3P_4 и сходные соединения с As, Sb, S, Se, а также комплексы с NO_3 , SO_4 , C_2H_2 , CH_3 и т.д.

Гелий (He)

Гелий – нерадиоактивный элемент. После водорода гелий – самый легкий из всех газов. Относится к восьмой группе главной подгруппы периодической системы. Составляющие эту подгруппу элементы характеризуются очень низкой химической активностью, что дало основание называть их состоящую благородными или инертными газами. Гелий характеризуется химической инертностью и 0-й степенью окисления. Температура сжижения гелия $-268,9^\circ\text{C}$, затвердевания $-271,4^\circ\text{C}$ при давлении 3,0 МПа.

В природе известно 2 изотопа гелия – ^4He и ^3He . ^3He рассматривается как газ, захваченный Землей в начальный момент ее формирования, ^4He – как продукт термоядерного синтеза и радиоактивного распада тяжелых ядер.

Гелий характеризуется хорошей растворимостью в магматических расплавах. Он способен легко проникать через кварцевое стекло. Это свойство используется в методике его определения. Изотоп ^3He – единственное вещество пригодное для измерения температур ниже 1К.

2.1.2. Ряды распада урана и тория

В отличие от других долгоживущих природных радионуклидов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th не сразу превращаются в стабильные дочерние продукты, а образуют длинные цепочки относительно короткоживущих промежуточных продуктов распада, которые называются рядами распада или радиоактивными семействами (рис. 2.3).

Конечными стабильными продуктами всех трех рядов являются изотопы свинца: ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , которые носят название радиогенных, в отличие от нерадиогенного изотопа ^{204}Pb . Радиоактивный распад – явление необратимое. Поэтому от начала каждого ряда к его концу в целом уменьшаются массовые числа и порядковые номера. Это обеспечивается лишь за счет альфа-распада, так как при бета-распаде порядковый номер увеличивается на единицу, а массовое число не меняется.

Альфа-распад заключается в способности ядер превращаться в другие более легкие ядра путем испускания α -частиц – ядер гелия (^4_2He). Альфа-частицы относятся к группе тяжелых заряженных частиц. Энергия α -частиц, испускаемых в процессе альфа-распада находится в пределах $3,15(^{209}\text{Bi})$ – $8,8(^{212}\text{Po})$ МэВ.

Бета-распад – это переход радиоактивных ядер в стабильное состояние путем превращения избыточных нейтронов в протон с испусканием электрона. При этом формируется β -излучение, представляющее собой поток элект-

Геохимия радиоактивных элементов

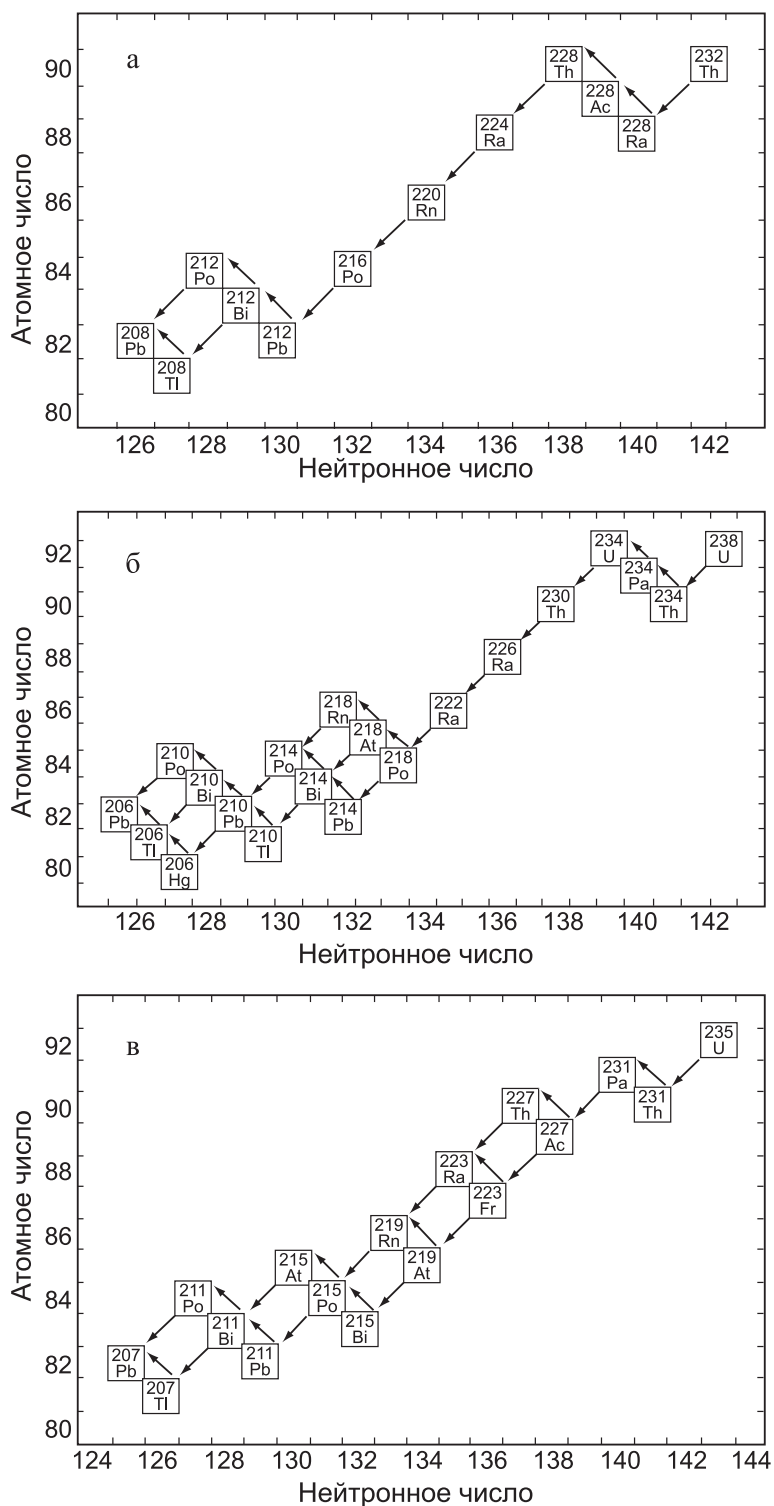


Рис. 2.3. Природные ряды распада в координатах N-Z (По Н.А. Титаевой, 2005).

а – ряд U-238; б – ряд Th-232; в – ряд U-235.

ронов, образующийся в процессе β -распада.

Помимо β -распада для очень тяжелых ядер возможен и иной тип превращений – спонтанное деление на два сравнимых по массе осколка с испусканием нескольких нейтронов. Спонтанное деление наблюдается для ядер с массовым числом не менее 232 и имеет очень малую вероятность по сравнению с конкурирующим β -распадом. Это свойство тяжелых атомов используется в практике для изучения радионуклидов методом осколочной радиографии.

Гамма – излучение представляет собой коротковолновое электромагнитное излучение, возникающее при ядерных превращениях, изменении энергетического состояния ядер и аннигиляции частиц. Длина волны λ для γ -излучения меньше межатомного расстояния (10^{-10} м). Радионуклиды характеризуются строго определенными спектрами γ -излучения, которые используются для гамма-спектрометрического анализа.

В каждом из природных рядов встречается определенная последовательность превращений, когда за одним альфа-распадом следуют два бета-распада или наоборот. Альфа-распад уменьшает заряд ядра на 2 единицы, а два бета-распада увеличивают его также на 2 единицы, то есть возвращают к прежнему значению. В результате появляется новый изотоп одного и того же элемента, который на 4 атомных единицы массы меньше первичного (за счет альфа-распада). Примером могут служить группы изотопов в ряду урана-238: ^{238}U и ^{234}U , ^{234}Th и ^{230}Th , ^{218}Pb , ^{214}Pb , ^{210}Pb и ^{206}Pb и др. Аналогичные группы имеют место и в других рядах. Альфа- частицы являются ядрами ^4He . Поэтому при их стабилизации после присоединения двух электронов появляются атомы ^4He . В ряду урана-238 образуется 8 атомов ^4He , в ряду урана-235 – 7 атомов, а в ряду тория-232 – 6 атомов. Таким образом, радиоактивный распад природных рядов ведет к появлению ^4He .

Все три природных ряда распада сходны между собой по структуре. Они заканчиваются стабильными изотопами свинца. В середине каждого ряда находится по одному изотопу единственного радиоактивного газа радона. Радон делит ряды на две части. Начальные отрезки содержат наиболее долгоживущие для данного ряда радионуклиды – изотопы U, Th, Pa, Ac, Ra, Fr. Конечные отрезки всех трех природных рядов состоят из наиболее короткоживущих членов – изотопов

Геохимические свойства исследуемых нуклидов в значительной степени связаны с их происхождением. Все нуклиды, входящие в природные ряды распада, можно условно разделить на три группы: 1) радионуклиды – родоначальники рядов; 2) радионуклиды – промежуточные члены рядов и 3) стабильные продукты природных рядов – изотопы Pb и He. Родоначальники рядов – наиболее долгоживущие изотопы урана и тория (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) образовались в результате первичного нуклеосинтеза вместе с другими тяжелыми нуклидами. Их периоды полураспада соизмеримы со временем существова-

Геохимия радиоактивных элементов

ния Земли (табл. 2.2; таблица 2.3), чем и объясняется их присутствие в земном веществе.

2.1.3. Понятие о радиоактивном равновесии.

Радиоактивное равновесие в рядах распада

Члены каждого ряда связаны друг с другом последовательными необратимыми альфа- и бета- превращениями. Если система, в которой находятся радионуклиды того или иного ряда, закрыта, то есть не происходит выноса или поступления отдельных ее членов относительно других, то со временем в ряду наступает радиоактивное равновесие. Так как периоды полураспада материнских радионуклидов – родоначальников рядов – много больше периодов полураспада дочерних (промежуточных) членов, то условие равновесия выражается соотношениями (Титаева, 2000):

$$N_1/T_1 = N_2/T_2 = \dots N_i/T_i = A \text{ или} \\ N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 \dots = N_i\lambda_i = A; N_1\lambda_1 / N_2\lambda_2 = 1,$$

где N – число атомов, λ – константа распада, T – период полураспада, A – активность, Бк.

Это соотношение определяет так называемое «вековое» равновесие (Баранов, 1956). Скорость установления радиоактивного равновесия в ряду распада зависит от периода полураспада наиболее долгоживущего члена ряда, а для пары взаимосвязанных радионуклидов определяется периодом полураспада дочернего – T_D . С точностью до 0,8% равновесие наступает через $7T_D$, а с точностью до 0,1% – через $10T_D$. Так, для ряда U-238 наиболее долгоживущим промежуточным членом ряда является ^{234}U с периодом полураспада 244 тыс. лет. Поэтому радиоактивное равновесие в целом по ряду наступит лишь через 1,7 млн лет (с точностью до 1%). В ряду Th-232, где наиболее долгоживущим является ^{228}Ra с периодом полураспада, равным 5,75 года, равновесие будет наблюдаться всего через 40 лет (с точностью до 1%).

При геохимических исследованиях обычно используют отношения активностей радионуклидов, генетически связанных между собой в одном

Таблица 2.2

Ряды распада U^{238} и Th^{232} (взято у Н.А.Титаевой, 2005)

Ряд урана-238																	
Ряд	$^{238}\text{U}_{92}$	α	$^{234}\text{Th}_{90}$	β	$^{234}\text{Pa}_{91}$	β	$^{234}\text{U}_{92}$	α	$^{230}\text{Th}_{90}$	α	$^{226}\text{Ra}_{88}$	α	$^{222}\text{Rn}_{86}$	α	\dots	$^{206}\text{Pb}_{82}$	+ 8 $^4\text{He}_2$
$T_{1/2}$	$4,5 \cdot 10^9$ л		24 сут		6,7 ч		$2,48 \cdot 10^5$ л		$8 \cdot 10^4$ л		1602 г		3,825 сут			стабильные	
Ряд тория-232																	
Ряд	$^{232}\text{Th}_{90}$	α	$^{228}\text{Ra}_{88}$	β	$^{228}\text{Ac}_{89}$	β	$^{228}\text{Th}_{90}$	α	$^{224}\text{Ra}_{88}$	α	$^{220}\text{Rn}_{86}$	α	\dots	$^{208}\text{Pb}_{82}$	+ 6 $^4\text{He}_2$		
$T_{1/2}$	$1,4 \cdot 10^{10}$ л		5,75 л		6,13 ч		1,9 л		3,6 сут		4,5 сек			стабильные			

**Характеристики рядов распада U^{238} , U^{235} и Th^{232}
(по Н.А. Титаевой, 2000)**

Радиону кличд	название	$T_{1/2}$	Основные энергии излучения (МэВ) и их доля в общей интенсивности		
			α	β	γ
1	2	3	4	5	6
Ряд U^{238}					
$^{238}U_{92}$	Уран I	$4,468 \times 10^9$ лет	4,15 (25%) 4,2 (75%)		
$^{234}Th_{90}$	Уран X ₁	24,1 сут		0,103 (21%) 0,193 (79%)	0,063 (3,5%) 0,093 (4%)
$^{234m}Pa_{91}$	Уран X ₂	1,17 мин		2,29 (98%)	0,765 (0,3%) 1,001 (0,6%)
$^{234}Pa_{91}$	Уран Z	6,75 ч		1,13 (13%)	0,7 (24%) 0,9 (70%)
$^{234}U_{92}$	Уран II	$2,45 \times 10^5$ лет	4,72 (28%) 4,77 (72%)	–	0,053 (0,2%)
$^{230}Th_{90}$	Ионий	$7,7 \times 10^4$ лет	4,62 (24%) 4,68 (76%)	–	0,068 (0,6%) 0,142 (0,07%)
$^{226}Ra_{88}$	Радий	1602 года	4,60 (5%) 4,78 (95%)	–	0,186 (4%)
$^{222}Rn_{86}$	Радон	3,823 сут	5,49 (100%)	–	0,510 (0,07%)
$^{218}Po_{84}$	Радий А Радий В	3,05 мин 26,8 мин	6,0 (100%) –	0,33 (~0,19%) 0,65 (50%) 0,71 (40%) 0,98 (6%)	0,295 (19%) 0,352 (36%)
$^{218}At_{85}$	Астат	~ 2 сек	6,65 (6%) 6,70 (94%)	? (~0,1%)	–
$^{214}Bi_{83}$	Радий С	19,9 мин	5,45 (0,012%) 5,51 (0,008%)	1,0 (23%) 1,151 (40%) 3,26 (19%)	0,609 (47%) 1,12 (17%) 1,764 (17%)
$^{214}Po_{84}$	Радий С'	164 мкс	7,69 (100%)	...	0,799 (0,014%)
$^{210}Pb_{82}$	Радий С''	1,3 мин	–	1,3 (25%) 1,9 (56%) 2,3 (19%)	0,296 (80%) 0,795 (100%) 1,31 (21%)
$^{210}Pb_{82}$	Радий D	2 года	3,72 (0,0002%)	0,010 (85%) 0,061 (15%)	0,047 (4%)
$^{210}Bi_{83}$	Радий E	5,01 сут	4,65 (0,0007%) 4,69 (0,0005%)	1,161 (~100%)	–
$^{210}Po_{84}$	Радий F	138,4 сут	5,305 (100%)	–	0,803 (0,0011%)
$^{206}Tl_{81}$	Радий E''	4,19 мин	–	1,571 (100%)	–
$^{206}Pb_{82}$	Радий G	стабиль- ный	–	–	–
Ряд U^{235}					
$^{235}U_{92}$	Актино- уран	$7,038 \times 10^8$ лет	4,20 (4,2%) 4,393 (85,6%) 4,58 (10,2%)	–	0,185 (55%) 0,165 (4%) 0,143 (12%) 0,110 (5%) 0,095 (9%)

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
$^{231}\text{Th}_{90}$	Уран Y	25,52 ч	—	0,093 (45%) 0,216 (11%) 0,302 (14%)	0,310 (1,5%) 0,218 (1,5%) 0,169 (5,08%) 0,164 (22,0%) 0,096 (1,5%) 0,085 (5,09%) 0,0842 (29%) 0,0812 (2,8%) 0,0732 (16,1%) 0,073 (1,50%) 0,0665 (2,82%) 0,0621 (16,11%) 0,0585 (31,9%) 0,0579 (5,09%)
$^{231}\text{Pa}_{91}$	Протактиний	$3,276 \times 10^4$ лет	4,938 (25%) 5,002 (47%) 5,042 (11%)	—	0,356 (1,4%) 0,329 (2,75%) 0,302 (2,75%) 0,299 (2,75%) 0,283 (2,75%) 0,260 (2,1%) 0,097 (4,9%) 0,064 (23,4%) 0,046 (50,2%) 0,030 (16,7%)
$^{227}\text{Ac}_{89}$	Актиний	27,773 года	4,6 (15%) 4,95 (85%)	—	
$^{223}\text{Fr}_{87}$	Франций	21,8		1,2	0,310 (0,8%) 0,215 (3,0%) 0,080 (24%) 0,050 (40%)
$^{227}\text{Th}_{90}$	Радиоактивный	18,72 сут	5,672 (2,5%) 5,717 (15%) 5,742 (4%) 5,764 (20%) 5,868 (2,5%) 5,966 (4%) 5,988 (25%) 6,017 (4%)	—	—
$^{223}\text{Ra}_{88}$	Актиний X	11,4 сут	5,418 (3%) 5,487 (2%) 5,528 (9%) 5,596 (24%) 5,704 (53%) 5,730 (9%)	—	0,338 (1,95%) 0,324 (2,3%) 0,270 (4,65%) 0,154 (5,5%) 0,144 (4,1%)

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
$^{219}\text{Rn}_{80}$	Актинон	3,96 с	6,82	–	0,401 (5%) 0,272 (13%)
$^{215}\text{Po}_{81}$	Актиний А	1,78 мс	7,365	–	...
$^{215}\text{At}_{85}$	Астат	0,1 мс	8,00	–	–
$^{211}\text{Pb}_{82}$	Актиний В	36,1	–	0,57 (20%) 1,40 (80%)	0,829 (13%) 0,425 (6%) 0,404 (6%)
$^{211}\text{Bi}_{83}$	Актиний С	2,14 мин	6,621 (82,6%) 6,274 (17,4%)	–	0,351 (13,7%)
$^{211}\text{Po}_{84}$	Актиний С'	0,516 с	6,57 (0,48%) 6,90 (0,57%) 7,434 (98,88%)	–	0,890 (0,5%) 0,570 (0,5%)
$^{207}\text{Tl}_{81}$	Актиний С''	4,77 мин	...	0,630 (0,05%) 1,500 (99,5%)	0,890
$^{207}\text{Pb}_{86}$	Актиний D	Стабильный			
Ряд Th²³²					
$^{232}\text{Th}_{90}$	Торий	$1,41 \times 10^{10}$ лет	3,95 (24%) 4,01 (76%)	–	–
$^{228}\text{Ra}_{88}$	Мезоторий I	5,75	–	0,055 (100%)	–
$^{228}\text{Ac}_{89}$	Мезоторий II	6,13 ч	–	1,18 (35%) 1,75 (12%) 2,09 (12%)	0,34 (15%) 0,908 (25%) 0,96 (20%)
$^{228}\text{Th}_{90}$	Радиоторий	1,91 года	5,34 (28%) 5,43 (71%)	–	0,084 (1,6%) 0,214 (0,3%)
$^{224}\text{Ra}_{88}$	Торий X	3,66 сут	5,68 (94%)	–	0,241 (3,7%)
$^{220}\text{Rn}_{86}$	Торон (Tn)	55 с	6,29 (100%)	–	0,55 (0,07%)
$^{216}\text{Po}_{84}$	Торий А	0,15 с	6,78 (100%)	–	–
$^{212}\text{Pb}_{82}$	Торий В	10,64 ч	–	0,346 (81%) 0,586 (14%)	0,239 (47%) 0,300 (3,2%)
$^{212}\text{Bi}_{83}$	Торий С	60,6 мин	6,05 (25%) 6,09 (10%)	1,55 (5%) 6,09 (10%)	0,040 (5%) 0,727 (7%) 1,620 (1,8%)
$^{212}\text{Po}_{84}$ $^{208}\text{Tl}_{81}$	Торий С' Торий С''	0,305 мкс 3,10 мин	8,78 (100%) –	– 1,28 (25%) 1,52 (21%) 1,80 (50%)	– 0,511 (23%) 0,583 (86%) 0,860 (12%) 2,614 (100%)
$^{208}\text{Pb}_{82}$	Торий D	Стабильный	–	–	–

ряду распада:

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ и др.

Степень неравновесности обычно определяется по соотношению активностей дочернего ($A_{\text{д}}$) и материнского ($A_{\text{м}}$) радионуклидов. Так как при радиоактивном равновесии активности всех членов ряда равны между собой, то $A_{\text{д}}/A_{\text{м}} = 1$.

В зависимости от соотношения периодов полураспада материнского $T_{\text{м}}$ и дочернего $T_{\text{д}}$ может встречаться несколько вариантов изменения их активностей (Титаева, 2000):

1. $T_{\text{м}} < T_{\text{д}}$. Материнский радионуклид распадается быстрее, чем дочерний. В этом случае равновесие наступить не может, если материнский радионуклид изолирован и не подкреплен предыдущим, более долгоживущим членом ряда. Активность материнского радионуклида при этом уменьшается в соответствии с уравнением $N = N_0 \exp(-\lambda t)$. Примером может служить пара ^{234}Th (24 дня) – ^{234}U (244 тыс. лет).
2. $T_{\text{м}} > T_{\text{д}}$. Если период полураспада материнского радионуклида соизмерим или несколько больше периода полураспада дочернего, то с течением времени активность дочернего возрастет до состояния подвижного равновесия с материнским. Затем их активности, равные между собой, будут уменьшаться в соответствии с $T_{\text{м}}$. Примером может служить пара ^{228}Ra (5,75 года) – ^{228}Th (1,9 года).
3. $T_{\text{м}} \gg T_{\text{д}}$. Чаще используются пары, где период полураспада материнского (например, родоначальника ряда) много больше дочернего радионуклида. В этом случае через $10T_{\text{д}}$ (с точностью до 0,1%) наступает вековое равновесие, описываемое приведенным выше уравнением. В природных системах редко встречаются случаи, когда присутствует только материнский радионуклид, а дочерние полностью отсутствуют. Обычно некоторое их количество находится в системе вместе с материнскими атомами, хотя чаще $A_{\text{д}} \neq A_{\text{м}}$.

Радиоактивное равновесие в данном ряду распада считается нарушенным, если соотношение между членами ряда не удовлетворяет приведенному выше выражению, а отношения активностей отдельных радионуклидов не соответствует единице (Титаева, 2005). В открытой системе радиоактивное равновесие может быть нарушено в результате перемещения атомов одних членов ряда относительно других из системы либо в систему. При этом перемещение атомов должно происходить на расстояние, превышающее размер системы, и за время, более короткое, чем то, которое необходимо для восстановления равновесия. Нарушение радиоактивного равновесия является результатом геохимической дифференциации членов одного ряда, где одни из них оказываются в данных условиях более подвижными, чем другие. Важ-

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

нейшими процессами, приводящими к такой дифференциации, являются процессы растворения и осаждения, которые локализуются на границе раздела жидкой и твердой фаз. Однако подобные процессы нередко могут возникать также и на границах газ/твердое вещество и газ/жидкость.

Существуют три основные группы факторов, приводящие к нарушению радиоактивного равновесия в рядах распада (Титаева, 2005):

- различие химических свойств элементов, изотопами которых являются исследуемые радионуклиды,
- свойства элементов, связанные с радиоактивностью
- физико-химические условия окружающей среды.

Исключительно химическими свойствами членов рядов распада обусловлено геохимическое поведение лишь наиболее долгоживущих и распространенных в природе родоначальников рядов: ^{238}U и ^{232}Th , концентрации которых сопоставимы с концентрациями большинства микроэлементов. Геохимия остальных членов рядов при равных физико-химических условиях среды обусловлена как их химическими особенностями, так и факторами, связанными с радиоактивностью: а) происхождением из того или иного родоначальника ряда; б) скоростью радиоактивного распада (или накопления); в) энергией радиоактивной отдачи; г) концентрацией и зависимостью от присутствия носителей.

Обычно нарушения радиоактивного равновесия наблюдаются на границе раздела двух фаз, т.е. на границе двух систем. В природе часто такие условия создаются при взаимодействии природных вод, циркулирующих по порам и трещинам, с горными породами, рыхлыми осадками или почвами. В зависимости от состава растворенных в воде ионов, величин pH и Eh одни дочерние нуклиды могут оказаться более растворимы, чем другие. В результате селективного выщелачивания произойдет дифференциация радионуклидов, принадлежащих к одному ряду распада. Жидкая фаза окажется обогащенной наиболее растворимыми членами ряда; твердая фаза, напротив, будет испытывать их дефицит. В результате и горные породы, и циркулирующие по ним воды будут характеризоваться нарушением радиоактивного равновесия в рядах распада. Процессы селективного осаждения радионуклидов из природных вод и последующей их адсорбции на твердой фазе также являются механизмами, способствующими нарушению радиоактивного равновесия среди членов одного ряда.

Рассмотрим некоторые примеры (Титаева, 2000).

- 1) При выветривании горных пород природные воды будут окислять атомы урана, находящиеся на поверхности минеральных зерен, и переводить их в раствор. При этом дочерние атомы изотопов тория (^{234}Th и ^{230}Th), обладающие существенно меньшей растворимостью, в значительной степени останутся на месте. В результате горные породы в

Геохимия радиоактивных элементов

зоне выветривания и особенно почвы приобретают неравновесные отношения активностей с избытком ^{230}Th ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \geq 2,0$), а воды, напротив, характеризуются относительным дефицитом ^{230}Th ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} \leq 0,5$).

- 2) В океанической воде ^{238}U и ^{234}U находятся в растворе в составе устойчивых карбонатных комплексов, а образующийся из ^{234}U дочерний радионуклид ^{230}Th будет адсорбироваться на взвешенных частичках или соосаждаться с гидроксидами железа, обогащая таким образом донные осадки. В результате радиоактивное равновесие оказывается нарушенным и в воде, и в осадках.
- 3) Примером иной геохимической обстановки может служить взаимодействие подземных вод с водовмещающими породами в зоне контакта с углеводородными залежами, создающими резко восстановительные условия. В этих условиях окисления атомов урана не происходит и переход их в воду ничтожно мал. В то же время дочерний ^{226}Ra легко выщелачивается из горных пород и весьма устойчив в растворе в хлоридных бессульфатных барийсодержащих рассолах. В итоге радиоактивное равновесие на контакте порода – вода резко нарушается, а отношение активностей $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ в рассолах может достигать 10^2 - 10^4 .

Различная подвижность дочерних и материнских атомов хорошо видна на примере пар изотопов одного и того же элемента, не отличающихся по химическим свойствам: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ и др. При выщелачивании горных пород или продуктов их разрушения в раствор легче будут переходить дочерние изотопы по сравнению с материнскими. Для природных вод в зоне активного водообмена типичные величины отношений активностей изотопных пар обычно больше равновесного значения (единицы), а для горных пород – меньше. Причиной различия подвижности изотопов одного и того же элемента при взаимодействии в системе вода – порода служит происхождение дочерних продуктов в результате радиоактивного распада в отличие от материнских, поступивших в минерал при его кристаллизации. Основным механизмом, определяющим эту подвижность, – альфа-отдача, которую испытал дочерний атом. В соответствии с законом сохранения импульса вновь образовавшееся в результате альфа-распада дочернее ядро приобретает энергию радиоактивной отдачи $E_{\text{отд}}$, которая во столько раз меньше энергии β -частицы E_{β} , во сколько раз его масса $M_{\text{отд}}$ больше массы β -частицы M_{β} (Несмеянов, 1978).

Например, при распаде ^{232}Th , обладающего минимальной энергией β -частиц ($E_{\beta} = 4,0$ МэВ) среди представителей всех трех рядов, образуется ядро ^{228}Ra . Оно приобретает энергию отдачи 70 кэВ, которая достаточна, чтобы пройти в кристаллической решетке минерала расстояние около 200 Å (Osmond, Cowart, 1982). Для радиоактивных рядов суммарный путь радионуклида будет опреде-

ляться числом предшествующих альфа-распадов.

Подвижности дочерних радионуклидов способствует тот факт, что атомы отдачи, перемещаясь в решетке минерала, покидают структурную позицию, которую занимали материнские атомы, и становятся примесными атомами. Попадая на грани минеральных зерен или в микротрещины, они легче подвергаются выщелачиванию. Кроме того, нарушенная структура решетки вдоль трека атома отдачи благоприятна для проникновения поровых вод и развития вторичных процессов.

В некоторых случаях радиоактивное равновесие нарушается между двумя твердыми фазами. Например, диффузия радона из зерен циркона во вмещающую породу, облегченная за счет радиоактивной отдачи, будет приводить к накоплению радиогенного свинца за пределами рассматриваемой системы, которой является кристалл циркона. Это, в свою очередь, приведет к омолаживанию возраста цирконов, которое возникает не в результате термодиффузии атомов свинца, а за счет диффузии отдачи радона

В практике геологоразведочных работ особое значение имеет радиоактивное равновесие между ураном и радием и ураном, торием и конечными продуктами распада – изотопами свинца.

2.2. Распространенность радиоактивных элементов

2.2.1. «Всюдность радиоактивных элементов»

Имеющихся данных о распространённости радиоактивных элементов в объектах материального мира, как носителей такого фундаментального свойства материи как радиоактивность, свидетельствуют, что они присутствуют в тех или иных количествах повсеместно. И не случайно, что эти элементы были названы В.И. Вернадским «всюдными».

Явление радиоактивности, открытое французским учёным Анри Беккерелем в 1886 году, и носители этого свойства – радиоактивные элементы играли, играют и, несомненно, будут играть весьма важную роль в науках о Земле как в теоретическом, так и прикладном аспектах.

Открытие этого явления и их носителей позволило решить ряд фундаментальных вопросов:

- доказать брэнность существования химических элементов превращение одних атомов в другие (изотопная геохимия), и определить возраст природных образований (абсолютная геохронология);
- установить один из главных источников тепла (радиогенное тепло планеты);
- всеобщая распространённость радиоактивных элементов («всюдность» по В.И. Вернадскому), определенные их отношения между собой позволяет использовать их в качестве важных геохимических маркеров

различных геологических и геохимических процессов.

Выявленный закон радиоактивного распада позволил, в конечном итоге, определить время нуклеосинтеза (по модели внезапного нуклеосинтеза) – $6,4 \times 10^9$ лет; образования Солнечной системы и планеты Земля – $4,55 \times 10^9$ лет (Озима, 1990), возраст пород, руд и минералов. Если на первых порах развития ядерной геохронологии существовали грубые методы (калий – аргонный, уран – свинцовый, гелиевый и др.), которые имели значительное ограничение и существенные ошибки в определении возраста, то со временем, с появлением новой лабораторной базы, с уточнением констант радиоактивного распада появились более современные рубидий-стронциевый, самарий-неодимиевый и др. методы геохронологии, позволяющие определять достаточно точно и с незначительной относительной ошибкой возраст природных объектов.

Энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде (U^{238} – 0,94 Вт/г; Th^{232} – 0,26 Вт/г; K^{40} – 0,29 Вт/г и т.д.) играет важную роль в тепловом балансе планеты («радиогенное тепло»). По подсчётам М. Озимы (1990) за 4,5 млрд. лет существования Земли выделено 1×10^{31} Дж.

«Всюдность» радиоактивных элементов в материальном мире на сегодняшний день убедительно доказана. Сегодня в любом справочнике или энциклопедии по геофизике и геохимии нам будут предложены оценочные уровни содержаний радиоактивных элементов, а также радиоактивных изотопов стабильных химических элементов.

Анализ средних содержаний и неоднородностей распределения урана и тория в минеральном веществе различных уровней его организации нашей планеты позволил А.А. Смыслову (1974) сделать вывод о том, что от минералов к земным оболочкам постепенно сужается диапазон радиоактивности и усиливается связь радиоактивных элементов с главными петрогенными компонентами: кремнием, кислородом, калием и др. (рис. 2.4, табл. 2.4).

Среди большого разнообразия минералов земной коры в зависимости от уровня их радиоактивности можно выделить шесть групп (табл. 2.5).

Наиболее распространённые в литосфере породобразующие и акцессорные минералы главных типов магматических, метаморфических и осадочных пород по степени их радиоактивности объединяются в четыре группы:

- 1) слаборадиоактивные главные породобразующие, преимущественно силикатные минералы (кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклаз, нефелин);
- 2) породобразующие, преимущественно меланократовые минералы с нормальной или слабо повышенной радиоактивностью (биотит, амфиболы, пироксены);
- 3) повышенно-радиоактивные главные (наиболее часто встречающиеся)

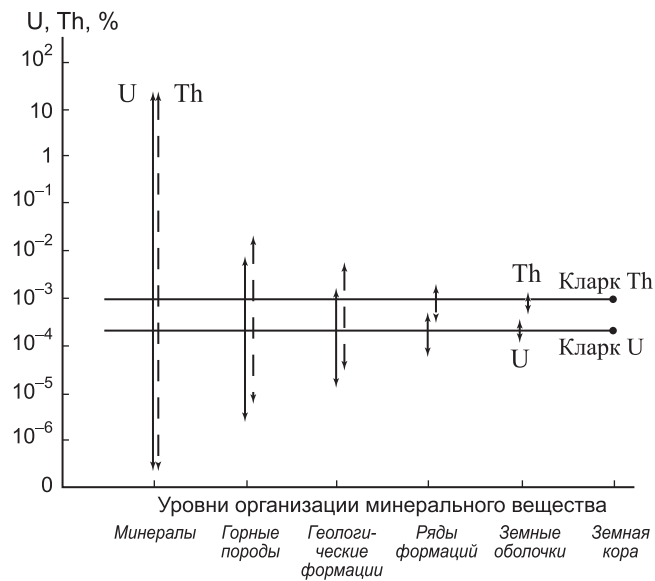


Рис. 2.4. Диапазоны содержания урана и тория в веществе земной коры разных уровней организации.

Таблица 2.4

Уровни организации вещества литосферы, их радиогеохимическая характеристика и цель изучения

Уровни организации	Содержание урана и тория, %	Связь с петрогенными компонентами	Некоторые решаемые вопросы
Минеральный	$n \times 10^{-7} - 10n$	Отсутствует	Изучение формы нахождения урана и тория. Оценка руд.
Породный	$n \times 10^{-5} - n \times 10^{-2}$	Средняя (SiO_2 , K_2O , $\text{C}_{\text{орг}}$ и др.)	Выделение геохимически специализированных комплексов.
Формационный (формации и ряды формаций)	$n \times 10^{-5} - n \times 10^{-4}$	Сильная (SiO_2 , K_2O)	Выделение геохимических эпох (формации) и провинций (ряды формаций).
Оболочечный	$n \times 10^{-4}$	Прямая функциональная (SiO_2 , K_2O)	Определение кларка элементов и изучение вертикальной зональности земной коры.

Классификация гипогенных и гипергенных минералов по степени их радиоактивности

Группы минералов	Минералы	Уровень содержания, % по массе		Th/U	Кларк концентрации	
		U	Th		U	Th
Максимально радиоактивные (собственно урановые и ториевые минералы)	Гипогенные: уранит, настуран, торинанит и др.	56-85	20-40	< 0,01 (урановые), 40-80 (ториевые)	> 10 000	> 10 000
	Гипергенные: отенит, торбернит, шрекингерит и др.	40-60	< 0,01	< 0,001	> 10 000	–
Высокорadioактивные (редкие акцессории фельсических пород)	Цитролит, циркон, ториевый ортит	$400 \div 2\ 000 \times 10^{-4}$	$400 \div 2\ 000 \times 10^{-4}$	< 1	100-1 000	10-100
	Ортит, монацит	$600 \div 2\ 000 \times 10^{-4}$	$10\ 000 \div 30\ 000 \times 10^{-4}$	> 10	100-1 000	100-1 000
Повышенно-радиоактивные (наиболее распространенные акцессории)	Сфен, апатит, магнетит	$10 \div 100 \times 10^{-4}$	$30 \div 200 \times 10^{-4}$	2-5	5-30	2-15
Нормально радиоактивные (второстепенные породообразующие минералы)	Битит, роговая обманка	$4 \div 8 \times 10^{-4}$	$8 \div 18 \times 10^{-4}$	1,5-2,3	2-3	1-2
Слаборadioактивные (главные минералы фельсических пород)	Кварц, калиевый полевой шпат, кислые плагиоклазы	$1 \div 3 \times 10^{-4}$	$2 \div 8 \times 10^{-4}$	1,8-4,5	0,5-1	0,2-0,5
Низкорadioактивные (минералы фемических пород)	Пироксен, основные плагиоклазы	$\leq 0,1 \div 1,0 \times 10^{-4}$	$\leq 0,1 \div 1,0 \times 10^{-4}$	2-5	< 0,2	< 0,2

акцессорные и рудные минералы (apatит, эвдиалит, флюорит, ильменит, магнетит и др.);

- 4) высокоradioактивные более редкие акцессорные минералы (сфен, ортит, монацит, циркон, лопарит и др.).

Среди высокоradioактивных акцессориев выделяются минералы с низким (менее 1-2) торий-урановым отношением (циркон, цитролит, сфен, иттриевый ортит) и высоким – более 15-20 (алланит – ортит, монацит, торинанит). По величине абсолютного содержания урана и тория в минералах интрузивных пород можно выделить минеральные ряды с возрастающей концентрацией радиоактивных элементов.

Граниты: Q → Or → Pl → Hb → Bt → Py → Mg → Fl → Ap →
→ Ep → Ti (?) → Sph → Zr → Ort → Mz;

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

Нефелиновые сиениты: $\text{Nef} \rightarrow \text{Or} \rightarrow \text{Eg} \rightarrow \text{Art} \rightarrow \text{Bt} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Evd} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Ap} \rightarrow \text{Zr}$;

Габброиды: $\text{Py} \rightarrow \text{Hr} \rightarrow \text{Pl} \rightarrow \text{Ol} \rightarrow \text{Mt} \rightarrow \text{Bt} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Ap} \rightarrow \text{Zr}$;

Ультраосновные породы: $\text{Ol} \rightarrow \text{Ens} \rightarrow \text{Di} \rightarrow \text{Shp} \rightarrow \text{Гр}$,

где: Q – кварц; Or – ортоклаз; Pl – плагиоклаз; Hb – роговая обманка; Bt – биотит; Py – пироксен; Mg – магнетит; Fl – флюорит; Ep – эпидот; Ti (Sph) – титанит (сфен); Zr – циркон; Ort – ортит; Mz – моноцит; Nef – нефелин; Eg – эгирин; Art – арфедсонит; Evd – эвдиалит; Ap – апатит; Ol – оливин; Ens – энстатит; Di – диопсид; Shp – шпидель; Гр – гранит.

Как видно из вышеизложенного, в процессе кристаллохимической дифференциации в глубинных зонах земной коры существовали благоприятные условия для интенсивной миграции рассеянных элементов в расплаве, которая приводила к деконцентрации урана и тория в одних минералах (по отношению к расплаву) и к концентрации в других, преимущественно в аксессуориях. Это обусловило резкое контрастное распределение урана и тория в породах, при котором содержание элементов в минералах с крайними значениями радиоактивности отличается в 1000 раз.

Содержание урана и тория в одних и тех же минералах интрузивных пород разного состава неодинаково и зависит от целого ряда факторов: особенностей кристаллохимической дифференциации, содержания урана и тория в расплаве, наличия редкоземельных элементов и т.д. Существенно различаются и ряды минералов, упорядоченные по степени их радиоактивности.

Вместе с тем, для всех типов интрузивных пород существуют некоторые общие закономерности распределения урана и тория по минералам. Так, в гранитоидах, сиенитах, габбро, перидотитах и других глубинных магматических образованиях минимальные количества радиоактивных элементов устанавливаются в наиболее распространённых для данного типа пород породобразующих минералах, а максимальные – в самых редких аксессуарных. Таким образом, чем больше распространённость минерала в интрузивной породе, тем меньше в нём содержание урана и тория.

А.А. Смыслов и Е.В. Плющев (1972) обращали внимание, что полученные ряды по увеличению содержания радиоактивных элементов имеют хорошую сходимость с рядами минералов, построенными по относительной величине удельной минералообразующей работы (рис. 2.5).

Среди минералов осадочных пород наименьшей радиоактивностью отличаются галоиды (сильвин, галит), сульфаты (гипс, ангидрит, барит), карбонаты (кальцит). Несколько выше содержание урана и тория в некоторых слоистых алюмосиликатах кор выветривания (алунит, каолинит), а также в бокситах и гидроокислах железа (гетит). Для некоторых из них (алунит, каолинит) характерно высокое торий-урановое отношение (5-10 и больше).

Что касается минералов скарнового и гидротермального процессов, их

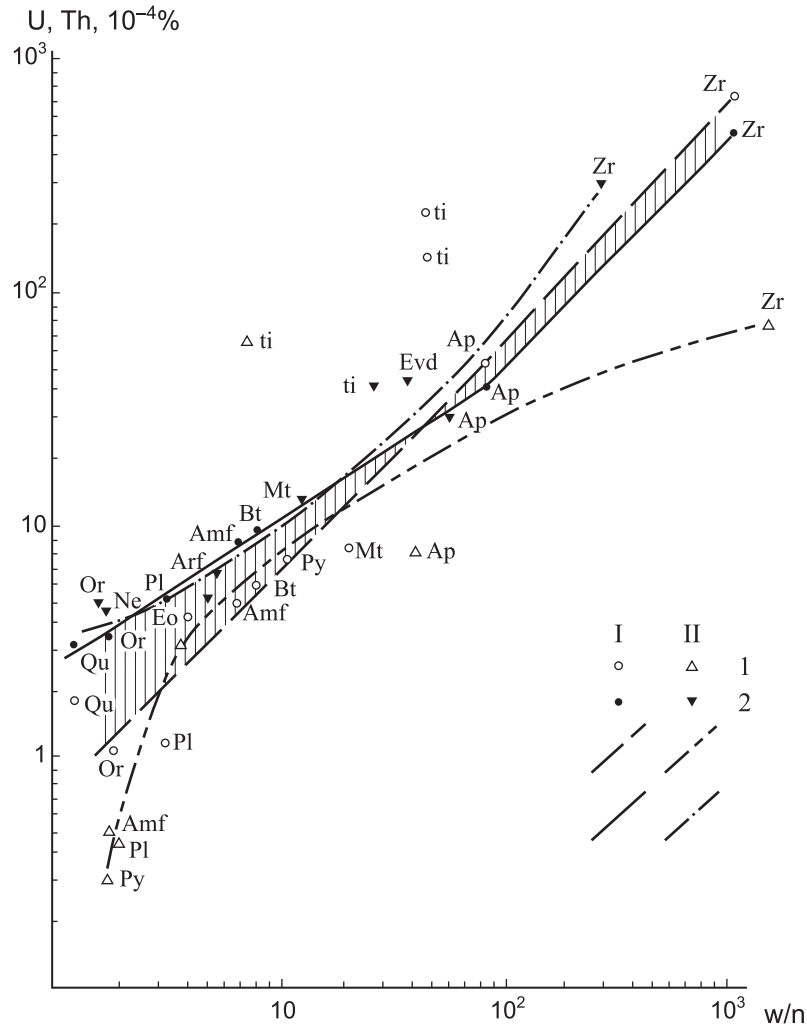


Рис. 2.5. Корреляционная зависимость между содержанием урана и тория в минералах и значением удельной минералообразующей работы W/n (составили Е.В. Плющев и А.А. Смыслов).

Минералы: I – гранитоидов, II – габброидов.

Содержание: 1 – урана, 2 – тория; линия соотношений W/n и содержания элементов; 3 – урана, 4 – тория.

радиогеохимическая характеристика, например, карбонатов, зависит как от физико-химических параметров процессов, так и геохимической специализации флюидов и металлогенических особенностей блоков земной коры, в которых протекают процессы рудообразования (Рихванов, 2002 и др.).

На основании изучения радиогеохимических особенностей осадочных, метаморфических и магматических пород разных геоструктурных зон в составе литосферы выделяются радиогеологические слои (табл. 2.6).

Среднее содержание радиоактивных элементов и мощность зон оцене-

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

ны на основе непосредственного изучения радиоактивности метаморфических толщ разных горизонтов земной коры, вскрытых эрозией на отдельных участках докембрийских складчатых областей. Радиоактивные свойства нижележащих подкорковых зон верхней мантии определить значительно труднее, это может быть сделано лишь косвенно на основе тех или иных предположений о её составе.

Считается, что вещество верхней мантии тождественно по составу каменным метеоритам или ультраосновным породам. В последние годы, благодаря развитию высокочувствительных ядерно-физических методов анализа, получены надежные данные о содержании урана, тория и калия в этих образованиях (табл. 2.7). Содержание радиоактивных элементов в метеоритах и ультраосновных породах глубинного (подкорowego) происхождения на несколько порядков ниже тех количеств урана и тория, которые свойственны большинству осадочных, метаморфических и магматических пород земной коры.

2.2.2. Кларки радиоактивных элементов

Кларки – необходимый инструмент прогнозно-минерагенических и поисковых геохимических исследований. Проблема оценки кларков редких и рассеянных элементов, к которым относится уран и торий, в геохимии и минерагении по-прежнему остается одной из наиболее сложных и актуальных задач. Сложность ее решения заключается не только в сложности анализа этих элементов в породах с низким их содержанием в большинстве пород, но и в сложности учета массы и разнообразия всех типов горных пород, участвующих в строении литосферы.

Проблема кларков есть часть проблемы распределения элементов. Поэтому рационально рассматривать кларки нескольких видов. При их типизации необходимо учитывать характеристику и масштаб оцениваемого объекта. Следуя А.А. Беусу (1972, 1981), Ю.А. Ткачеву и Я.Э. Юдовичу (1975), мы будем рассматривать глобальные кларки в том понимании, как было предложено А.Е. Ферсманом, а именно: «кларк – это среднее содержание элемента в земной коре или ее части». Региональные и более крупномасштабные средние содержания, следуя рекомендациям А.А. Беуса, будем именовать региональными и локальными параметрами.

Не рассматривая тонкости методов оценки кларков, отметим, что основной способ оценки – это расчет средневзвешенных содержаний по типам пород. Однако не всегда возможны прямые определения содержаний (нижняя и верхняя мантия, нижняя часть континентальной коры и др.). В этом случае используются модельные расчеты, основанные на той или иной модели строения геосферной оболочки.

Таблица 2.6

Радиогеологическая характеристика слоев земной коры

Слой	Мощность, км	Породы	Радиоактивность	U, 10 ⁻⁴ %	Th, 10 ⁻⁴ %	K, %
Осадочный	2-10	Слабометаморфизованные осадочные	Нормальная или слабо пониженная	2-3	10-15	2-3
Гранитно-метаморфический	5-15	Мегматические и метаморфические зеленосланцевой, эпидот-амфиболитовой фаций преимущественно кислого состава	Повышенная	4-5	15-20	3-4
Андезито-метаморфический (диоритовый)	5-10	Мегматические высшей амфиболитовой и низшей гранулитовой фаций и мигматит-плагиогранитовых комплексов	Пониженная	1-2	5-8	1-2
Гранулитобазитовый (базальтовый)	5-10	Интенсивно метаморфизованные глубинные (пироксеновые гнейсы, эклогиты метаморфического происхождения) и продукты анатектоидной гранитизации (чарнокиты)	Низкая	0,1-1,0	1-3	0,5-1,0

Таблица 2.7

Содержание радиоактивных элементов в метеоритах и ультраосновных породах

Метеориты, породы	K, %	U, 10 ⁻⁴ %	Th, 10 ⁻⁴ %	Th/U
Железные	–	0,00001-0,01	0,00001	–
Железо-каменные				
Палласиты	–	0,01	0,02	2
Мезосидериты	–	0,01	–	–
Каменные				
Хондриты	0,07	0,0132	0,0356	2,7
Ахондриты	0,05	0,0150	0,0444	2,7
Среднее для каменных метеоритов	0,06	0,014	0,04	2,7
Магматические ультраосновного состава				
Перидотиты, пироксениты	0,19	–	–	–
Дуниты	0,025	0,004	0,012	3,0

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

Наиболее новые оценки кларков урана и тория выполнены Тейлором и Мак-Леннаном (1985). Для верхней континентальной земной коры самые последние оценки опубликованы Н.А. Григорьевым (2002) (табл. 2.8).

Отчетливо видна динамика изменения содержания радиоактивных элементов от мантии до верхней части земной коре, выраженная в последовательном увеличении концентрации уран и тория снизу вверх. Процессы дифференциации вещества, обуславливающие формирование земной коры ведут к обогащению радиоактивными элементами верхних горизонтов литосферы. Отсюда следует и другой вывод, подтвержденный многочисленным фактическим материалом о том, что магматическая дифференциация вещества сопровождается закономерным накоплением урана и тория от ранних дифференциатов к поздним.

Анализ этих данных также показывает, что для всех оболочек типично достаточно выдержанное торий-урановое отношение, что указывает на отсутствие фракционирования этих элементов в процессе глобальной дифференциации вещества Земли.

Исключение составляет океаническая кора (табл. 2.8). При оценке состава океанической коры доминирует компонент базальтов типа MORB (Тейлор, Мак-Леннон, 1985). Как отмечают авторы работы, эта простая картина осложняется рядом факторов. Во-первых, при расчете состава океанической коры сложно оценить масштабы плоскогорий или подводных гор, скрытых на океаническом дне. Если они сложены в основном щелочными базальтами, то в оценках общего состава океанической коры может быть существенный недостаток количества литофильных элементов с большим ионным радиусом, вовлеченных при субдукции. Вторая проблема – это взаимодействие воды

Таблица 2.8

Содержание урана и тория в хондритах и в оболочках литосферы (по Тейлору, Мак-Леннону, 1985)

Исследуемые объекты	Содержание, г/т		Th/U
	U	Th	
Хондрит	0,0122	0,0425	3,5
Примитивная мантия	0,018	0,064	3,6
Океаническая кора	0,1	0,22	2,2
Нижняя континентальная кора	0,28	1,06	3,8
Верхняя континентальная кора	2,8	10,7	3,8
Континентальная кора	0,91	3,5	3,8
Архейская кора	0,75	2,9	3,9
Верхняя часть архейской коры	1,5	5,7	3,8
Верхняя часть континентальной коры*	2,5	9,3	3,7

Примечание: * – по Н.А. Григорьеву, 2002.

Геохимия радиоактивных элементов

с базальтами океанической коры. Этот процесс является главным геохимическим фактором перераспределения элементов. Так, большое количество урана адсорбируется на измененном океаническом базальте. Следует заметить, что какой-либо один из этих факторов или оба вместе оказывает очевидное влияние на состав радиоактивных элементов в океанических базальтах. На это указывает резко пониженное торий-урановое отношение в оценках, принятых для океанической коры по сравнению с выдержанными отношениями для других горизонтов литосферы.

Анализ имеющихся оценочных данных об уровнях накопления урана и тория в оболочках литосферы (табл. 2.8), а также в веществе Солнечной системы (табл. 2.9), показывает, что процесс образования планет Солнечной системы, в том числе Земли, формирование их химического и изотопного состава определяются космохимическими и космическими ядерными процессами, приводящими к синтезу радиоактивных изотопов, распад которых обуславливает сосуществование широкой гаммы стабильных элементов (Pb, He, Sr, Ca и др.).

Существует несколько гипотез нуклеосинтеза, главными из которых являются следующие (Войткевич, 1959; Лаврухина, 1953; Соботович, 1970; Озима, 1990 и др.):

1. Тяжелые, в том числе и радиоактивные, элементы образовались при одноактном процессе взрыва (вспышки сверхновых звёзд) в результате интенсивного развития ядерных реакций синтеза примерно 5-7 млрд.

Таблица 2.9

Оценочные содержания урана и тория в материальных объектах Космоса и планетных систем

Космические тела	Th	U	Th/U	Источник информации
Солнечная система в целом	0,034	0,009	3,7	Andersen a.e., 1982 (по М. Озима, 1990)
Солнечная система в целом	0,069	0,042	1,6	Справочник физических констант горных пород, 1968
Метеорит	0,026	0,08	3,3	
Тектиты	~9,0	~2,0	4,5	
Хондриты	0,026	0,0075	3,5	Тейлор, Мас-Леннан, 1988
Углистые хондриты	0,0425	0,0122	3,5	
Лунная кора	1,9	0,5	3,8	Булашевич и др., 1975
Лунный грунт	1,1-1,5	0,3-0,4	3,9	Tatsumoto Mitsunobu, 1973
Материковые регионы Луны	0,9	0,24	3,8	Taylor, 1976
Луна и лунные породы	0,210	~0,059	3,6	Ganapathy a.e., 1974 (по М. Озима, 1990)
Планета Земля в целом	0,065	0,018	3,6	Ganapathy a.e., 1974 (по М. Озима, 1990)

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

лет назад. С момента однократного и сравнительно кратковременного (< 100 сек) процесса возникновения радиоактивных ядер, при котором сформировался сходный изотопный состав средних и тяжёлых элементов в разных частях Вселенной, происходит необратимый и направленный распад радиоактивных изотопов с определённой и постоянной скоростью.

2. Нуклеосинтез в пределах нашей Галактики происходил непрерывно в течение 10-20 млрд. лет и закончился 5 млрд. лет назад.
3. Смешанная гипотеза, в соответствии с которой предполагается совместное участие однократного и эволюционного процессов синтеза изотопов.

Как видно из всего выше сказанного в решении проблемы происхождения элементов важное значение имеют данные о содержании и изотопном составе радиоактивных элементов и продуктов их распада в геологических образованиях, а также космических объектах, особенно в телах, доступных для непосредственного изучения (главным образом метеоритах). Для оценки сравнительного баланса радиоактивных ядер в разных оболочках нашей планеты, следует остановиться на двух общепринятых в геологии положениях, которые служат основой разного рода геологических гипотез о внутреннем строении, составе и эволюции Земли.

1. Вещество верхней мантии (по крайней мере, до образования земной коры) по составу тождественно каменным метеоритам.
2. Обогащение литофильными, особенно радиоактивными элементами горных пород, слагающих земную кору, обусловлено физико-химическими процессами дифференциации вещества верхней мантии в результате её селективного плавления, дегазации и т.д.

Вследствие радиоактивного распада не только сокращается распространённость урана, тория, калия-40 и других радиоактивных элементов, но изменяется со временем и их соотношение. В частности, существенно уменьшаются отношения изотопов $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ из-за большой разницы их периодов полураспада.

На основании сравнительной оценки содержания урана, тория и калия в земной коре и верхней мантии, исходя из представлений о дегазации и выплавлении вещества подкорковых зон. А.А. Смыслов рассчитал ориентировочную мощность слоя мантии, из которого должны быть вынесены необходимые для концентрации в разных слоях земной коры количества урана и тория. Получилось, что суммарная мощность верхней мантии, вещество которой ответственно за формирование радиоактивных зон земной коры, в несколько раз превышает её действительную мощность, установленную по геофизическим данным. Он сделал вывод, что нельзя объяснить чрезвычайно

Геохимия радиоактивных элементов

высокую концентрацию урана и тория в земной коре процессами выплавления и дегазации мантии, исходя из существующих предположений о её составе (Смыслов, 1974).

В связи с этим несоответствием возникает сомнение в правильности общепринятых представлений о составе и радиоактивности вещества верхней мантии и о процессах обогащения ураном, торием и калием земной коры в результате их постепенного перемещения снизу вверх. Эти противоречия могли бы быть ликвидированы при допущении, что формирование коровой оболочки, резко отличающейся по своим радиогеохимическим особенностям от глубинных зон, связано не только с процессами дифференциации верхней мантии. Следует учитывать первичные космические факторы образования земной коры и последующие геолого-геохимические процессы, механизм которых обусловлен не особенностями развития подкорового субстрата, а специфическими радиоактивными, тепловыми и физико-химическими свойствами минерального вещества самой коры (Смыслов, 1974).

Решение этих проблем ждёт своих исследователей.

Оценочные содержания радиоактивных элементов известны по существу дела для всех объектов материального мира, что ещё раз подчёркивает гениальную мысль В.И. Вернадского о «всюдности» урана и тория. Они были, есть и будут везде. Об основных радиогеохимических параметрах компонентов природной среды и геосферных оболочках можно судить по составленным нами по многочисленным источникам диаграммам (рис. 2.6).

Следует особо отметить, что не только уровни накопления радиоактивных элементов в природных образованиях представляют интерес для исследователей. Прежде всего, в прикладном и теоретическом аспекте важным показателем является отношение валовых содержаний тория к урану (Th/U). Этот показатель, как свидетельствуют наши (Рихванов, 2002) и другие исследования (С.Л. Allegre e. a.), являются чрезвычайно важным индикатором. Торий-урановое отношение, начиная от Солнечной системы в целом (Th/U = 3,72) до её планет и Луны (Th/U = 3,55), метеоритов (Th/U = 2,5-8,6), магматических образований различного типа, находится в чрезвычайно узком интервале величин (2,5-5 при преобладании 3,5-4,5), что заставляет предполагать существование общей закономерности в распространении тория и урана, определяющей законами мироздания.

Эта система отношений выдерживается во многих горных породах, за исключением химических и органогенных типов осадков, продуктов метаморфизма и метасоматизма.

Этот показатель позволяет нам достаточно уверенно разделять породы магматогенного облика на магматические и метасоматические (Рихванов, 2002).

Нами установлено, что в большинстве типов почв это отношение также

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

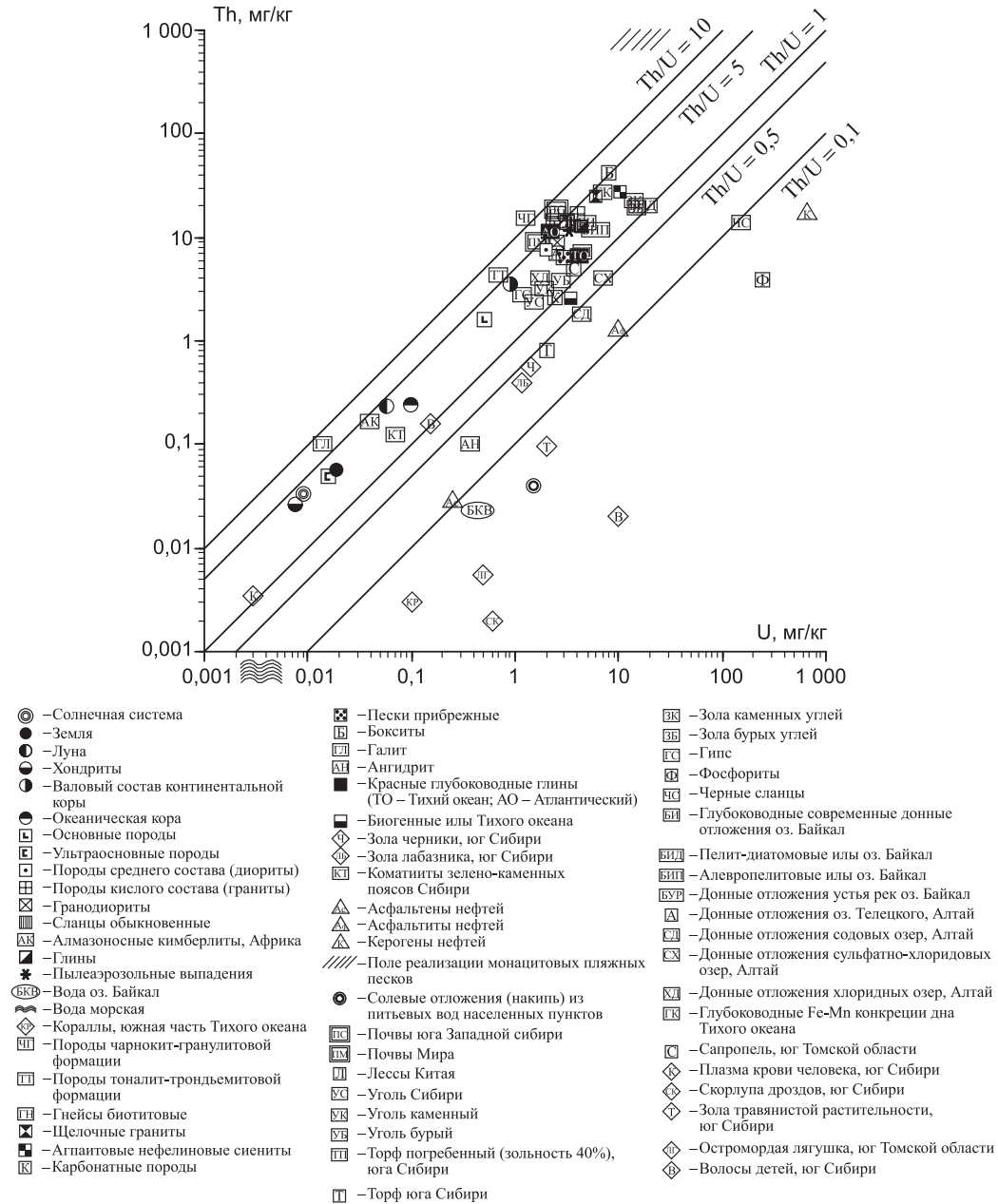


Рис. 2.6. Генерализованная схема радиогеохимических характеристик геосферных оболочек (по Л.П. Рихванову, 2004).

выдержано и находится в интервале 2,5-5 (Рихванов, 1997). Отклонение в ту или иную сторону свидетельствует о техногенной трансформации почв. Так, в зоне воздействия предприятий ядерно-топливного цикла оно существенно ниже 2,5 (Рихванов, 1997).

Геохимия радиоактивных элементов

Ещё одним чрезвычайно важным показателем является отношение изотопов урана 238 к урану 235 ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$), который является физической константой и определяется на сегодняшний момент времени величиной 137,8. Отклонение от этого значения в ту или иную сторону свидетельствует о том, что либо происходили процессы ядерного деления с выгоранием U^{235} , как это, например, было на природных ядерных реакторах, функционировавших 2,5-3,0 млрд. лет назад (месторождения урана Окло, Богомбо и др. в Африке), либо имеет место воздействие предприятий ядерного – топливного цикла, занимающихся разделением изотопов урана (Северск, Ангарск, Зеленогорск, Озёрск и др.) или другими видами деятельности, в том числе проведением ядерных взрывов, при которых происходит разделение или образование этих изотопов. Российскими (Рихванов, 1997) и американскими учёными (Coleman e.a.) показано, что это отношение в зоне такого влияния могут изменяться от 1 до 500.

Несомненно, что исследования в этом направлении дадут ещё много информации.

2.2.3. Формы нахождения радиоактивных элементов в природных объектах

Изучение форм нахождения радиоактивных элементов по-прежнему остается одной из наиболее сложных задач радиогеохимии. Эта проблема актуальна в связи с необходимостью решения различных вопросов прогнозирования и поисков урановых месторождений, решения фундаментальных проблем дифференциация вещества планеты, вопросов миграции и концентрирования вещества при формировании горных пород в эндогенных и экзогенных процессах.

Понятие о формах нахождения элементов введено в 1921 г. В.И. Вернадским (Вернадский, 1983). Он выделил четыре различных формы нахождения химических элементов в земной коре, не потерявшие своего значения для радиогеохимии и в настоящее время:

1. Молекулы и их соединения в минералах, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах.
2. Нахождение химических элементов в живых организмах; автономные проявления живого вещества.
3. Нахождение элементов в кремне-алюминиевых магмах
4. Состояние рассеяния химических элементов.

Эта классификация положена в основу современных представлений о геохимии элементов.

Заметим, что еще в 1915 г. в статье «О радиоактивных химических элементах в земной коре» он определил основные формы нахождения урана и

Глава 2. Общие особенности геохимии радиоактивных элементов

тория в литосфере. Для урана – это собственная минеральная форма, изоморфное вхождение в неурановые минералы и форма рассеяния. Кроме того, он отметил существование растворенной формы шестивалентного урана – уранил-иона и поглощение урана природными органическими веществами.

Для тория к минеральной форме нахождения, изоморфному вхождению в неурановые минералы и форме рассеяния В.И. Вернадский добавил коллоидные соединения в корях выветривания и гидрогели в водных источниках.

В.И. Вернадский обосновал значительную роль рассеянного уран и тория в земной коре.

Академик Л.В. Таусон, развивая учение В.И. Вернадского, предложил в общей массе минерального вещества горных пород различать минералы-концентраторы и минералы-носители того или иного элемента (Таусон, 1961).

Под минералами-концентраторами следует понимать минералы, концентрация элемента в которых больше его содержания в исследуемой породе. Для урана и тория минералами-концентраторами являются либо их собственные минералы, либо акцессории, в которые они входят в результате изоморфного замещения химических элементов близкого ионного радиуса (Zr, Hf, лантаноиды, Y и др.).

Минералы – носители – минералы, содержащие основную массу элемента в породе (> 50% от его суммарного количества). Минералы концентраторы могут быть одновременно и минералы-носителями.

Следует отметить, что В.И. Вернадский уже в период зарождения радиогеохимии выделил практически все основные формы нахождения уран и тория. В настоящее время к выделенным им типам добавлены (уточнены) формы соединения с органическим веществом (металл-органические комплексы, комплексные соединения типа хелатов и физическая сорбция), минералоиды (коллоидные минералы), наноминералы и кластеры.

Для магматических, гидротермально-метасоматических и метаморфических пород типична собственная минеральная форма нахождения уран и тория, форма изоморфного вхождения в неурановые минералы и рассеянная атомарная и молекулярная форма.

Для водных растворов типичная ионная и коллоидная форма в разных соотношениях.

В осадочных породах в равной мере присутствуют как формы, заимствованные у эндогенных образований, так и широко распространенные сорбционные и органо-минеральные формы нахождения.

Решение вопроса о формах нахождения радиоактивных элементов в природных объектах чрезвычайно сложная задача.

В первом приближении следует отметить следующие подходы:

1. Поминеральный баланс, связанный с выделением минералов и определения в них радиоэлементов и последующего баланса. При этом не-

Геохимия радиоактивных элементов

обходимо помнить, что в минералах формы нахождения могут быть также самые разнообразные.

Например, в цирконе U^{+4} и Th^{+4} могут находиться в микротрещинах и образовывать собственные минеральные фазы (рис. 2.7).

2. Методы микрорадиографии с использованием специальных фотоэмульсий, методов осколочной (f) и активационной радиографии.

Методы осколочной радиографии дают возможность определять пространственные особенности локализации урана с весьма высоким разрешением (рис. 2.8).

3. Косвенным методом, позволяющим говорить о подвижном (легко выщелачиваемом) и связанном, прочно удерживаемом в структуре минерала химическом элементе, являются методы выщелачивания различными реагентами. Например, для урана таковым является углекислый аммоний $[(NH_4)_2CO_3]$, который в литературе получил название метод Л.В. Таусона (1961).

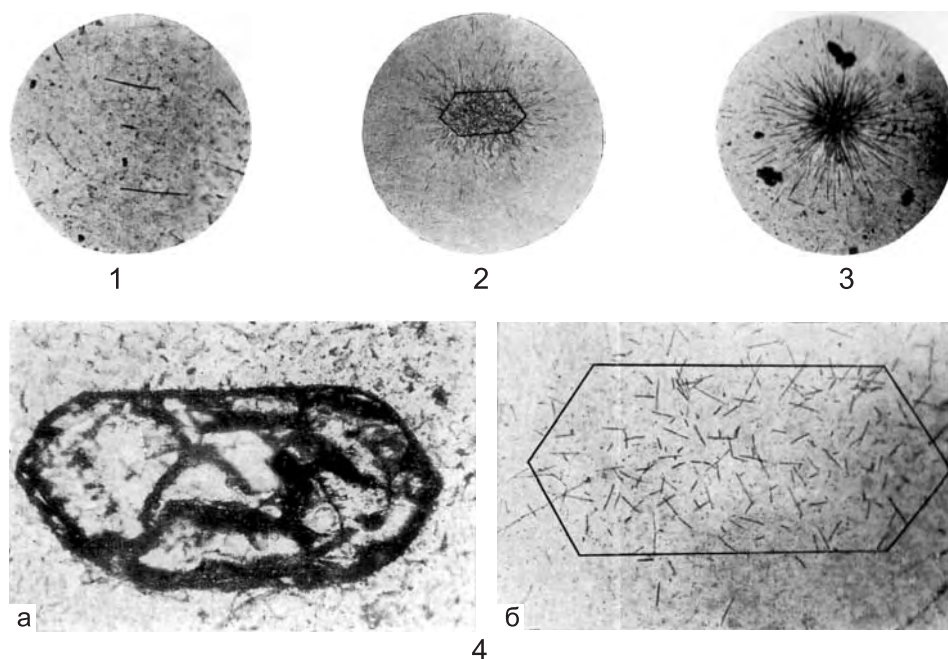


Рис. 2.7. Микрорадиография (взята у Л.В. Таусона, 1961).

1 – микрорадиография кварц-полевошпатового участка шлифа гранитоида. Темное – треки от выделения радиоактивных элементов, $\times 320$. 2 – микрорадиография акцессорного зерна (ограничено) граноторита, $\times 320$. 3 – микрорадиография точечного выделения радиоактивного минерала, $\times 320$. 4 – зерно циркона, $\times 320$. а – микрофотография зерна. Проходящий свет. б – микрофотография того же зерна. Темное – треки от выделения радиоактивного элемента.

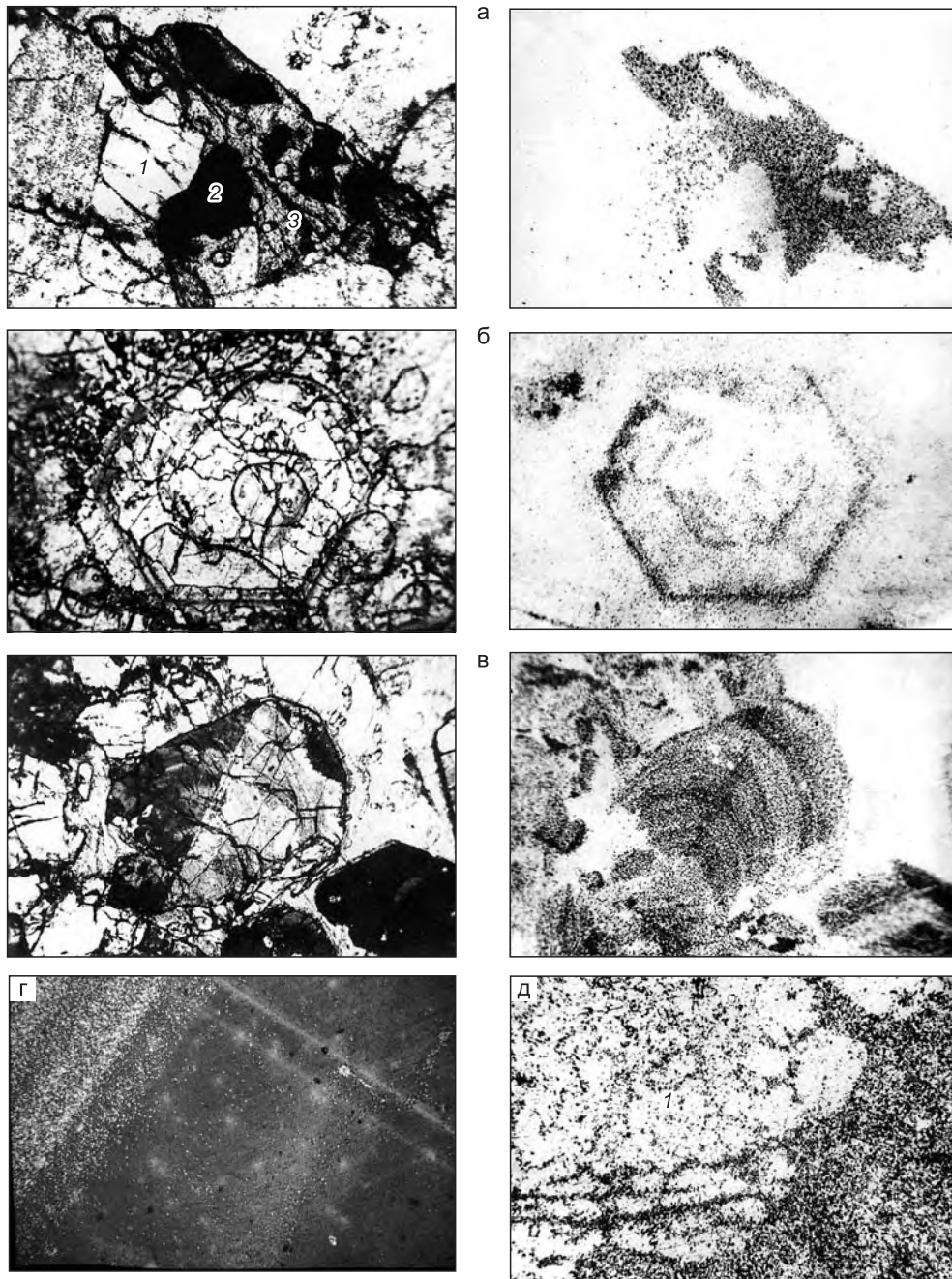


Рис. 2.8. Распределение урана в минералах скарнах.
 а – апатит-магнетит-сфеновый агрегат; б – гранат; в – эпидот; г – везувиан; д – гранат-магнетитовый скарн. а-в – слева – минерал без анализатора; справа – f-радиография на лавсановой пленке. Поток нейтронов 10^{16} н/см²/с. г-д – только детектор. Увел. 70.

Геохимия радиоактивных элементов

В последнее время в практику минералого-геохимических исследований для изучения форм нахождения внедряются методы электронной микрорадиографии (ЭМАР) и собственно электронно-микроскопические методы исследования с использованием микроскопов высокого разрешения, позволяющим диагностировать наноминералы, например Au и др. (рис. 2.9).

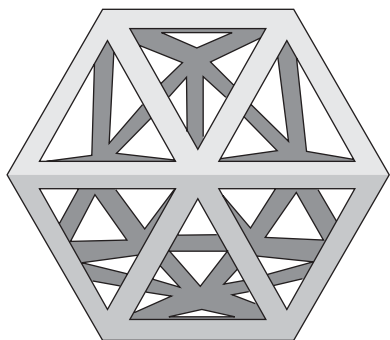


Рис. 2.9. «Золотой фуллерен» Au₁₆, синтезирован в США. (<http://iee.org.au/ru/>).

2.2.4. Форма переноса урана и тория в природных системах

Формы переноса урана и тория, как и большинства других элементов чрезвычайно разнообразны. По этой проблеме существует много различной литературы (А.И. Перельман, В.Л. Барсуков, Р.П. Рафальский, К.Г. Королёв, Ф.В. Чухров, А.А. Черников, Л.Н. Белова, И.Л. Ходаковский, Г.Б. Наумов, А.Г. Бетехтин и др.).

Предполагается, что в высокотемпературных процессах перенос U и Th осуществляется в формах фторидных, кремниевых, фосфатных и других соединений согласно с Zr, TR и другими геохимически близкими элементами.

В условиях гидротермальных процессов перенос урана, преимущественно, осуществляется в форме различных комплексных соединений, среди которых как показывают исследования Г.Б. Наумова и других преобладают карбонат-уранильные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{-2}$.

Появляется значительный объём информации о возможном переносе урана в виде металлоорганических комплексов. В экзогенных условиях для урана установлено значительное разнообразие форм его переноса: механическая взвесь; положительно заряженные катионы типа UO_2OH^+ (гидроксиуранил), $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n\text{OH}^{+4}$ (полиядерный ион), которые хорошо сорбируются на коллоидах и взвесьях; сульфат-уранильные комплексы в кислых растворах зоны окисления; уранил-гуматные формы переноса, существующие в гумидных ландшафтных зонах, и соединения с другими органическими кислотами; комплексные уранил-карбонатные соединения типа $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и другие. Именно эта форма переноса, как показывают данные натурных и экспериментальных наблюдений и многочисленных термодинамических модельных

расчётов (Р.М. Гаррелс, С.Л. Шварцев, Л.С. Евсеева, М.Б. Букаты), .

Многообразие форм переноса урана и тория, особенно в гидротермальных и экзогенных условиях, предопределяет и многообразие причин их осаждения, прежде всего обусловленных изменением физико-химических параметров (T^0 , P , pH , Eh и др.). В гидротермальных условиях это, прежде всего, механизмы восстановительных реакций, при взаимодействии растворов с сульфидными, углеродистым веществом и т.д., а также механизм вскипания растворов (эффект газирования) с выделением CO_2 (Г.Б. Наумов и др.).

В экзогенных условиях главными механизмами осаждения урана и сопутствующих ему элементов (Re, Se, Mo и др.) являются разнообразные геохимические барьеры, выделенные А.И. Перельманом и др.: окислительно-восстановительные, глеевые, испарительные и т.д.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте сходство и различие химических свойств уран и тория.
2. Чем обусловлена более высокая подвижность уран по сравнению с торием в зоне гипергенеза?
3. В чем различие химических свойств урана и радия? К каким последствиям это может привести.
4. Что означает термин «коэффициент эманирования радона».
5. Назовите стабильные изотопы – продукты распада урана и тория.
6. Какие виды излучения возникают при радиоактивном распаде?
7. В каких случаях может происходить спонтанное деление элемента.
8. Что означает термин «радиоактивное равновесие»?
9. В каком случае наступает «вековое радиоактивное равновесие»?
10. В каком случае радиоактивное равновесие наступить не может.
11. Причины нарушения радиоактивного равновесия.
12. Что понимается под термином «кларк».
13. Как изменяется содержание урана и тория в процессе магматической дифференциации вещества.
14. Какие формы нахождения урана и тория известны.
15. Что понимается под терминами «минерал-носитель» и «минерал-концентратор»

ГЛАВА 3

РАДИОГЕОХИМИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Геохимия урана и тория в магматическом процессе

Геохимия радиоактивных элементов в магматическом процессе изучена наиболее полно. Установлены основные закономерности распределения урана и тория в основных типах пород, формы их нахождения, условия миграции и концентрирования.

В настоящее время составлены сводки по отдельным типам пород, а также выполнены оценки для магматических интрузивных и эффузивных пород в целом.

3.1.1. Содержание радиоактивных элементов в магматических породах

Общее представление о распределении урана и тория в основных типах магматических пород дают средние оценки их содержаний. Одна из последних оценок, использованная для расчета кларка урана и тория в верхней континентальной земной коре, представлена в таблице 3.1

Анализ этих данных свидетельствует о том, что интрузивные магматические горные породы в целом существенно более радиоактивны, чем вулка-

Таблица 3.1

Среднее содержание уран и тория в основных типах магматических горных пород (по Н.А. Григорьеву, 2002)

Горные породы	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Интрузивные:	3,2	14,0	4,4
ультрабазиты	0,001	0,004	4,0
Сиениты	3,0	13,0	4,3
Базиты	0,8	3,2	4,0
Гранодиориты	2,7	9,9	3,7
Граниты	3,9	18,0	4,6
Эффузивные:	1,4	4,4	3,1
Основные вулканы	0,86	2,7	3,1
Средние вулканы	1,1	4,1	3,7
Кислые вулканы	4,5	13,0	2,9

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

ногенные. К тому же для них характерно более высокое торий-урановое отношение. Достаточно выдержанное различие в торий-урановом отношении интрузивных и эффузивных разновидностей магматических пород требует специального анализа. Эти различия выявились только в последнее время в результате новых оценок содержаний элементов на основе современных аналитических данных. В более ранних сводках таких различий установлено не было (табл. 3.2).

В магматических горных породах содержание урана и тория обнаруживает зависимость от вещественного (химического состава). Эта зависимость проявляется прежде всего в повышенной радиоактивности пород кислого состава с высоким содержанием SiO_2 и K_2O . Она наиболее характерна для

Таблица 3.2

**Среднее содержание уран и тория в магматических горных породах
(по А.А. Смыслову, 1974, 1996)**

Серия	породы	Содержание элементов, г/т		Th/U
		U	Th	
Интрузивные породы				
известково-щелочная	Ультраосновные: дунит, пироксенит и др.	0,03	0,08	2,7
	Основные: габбро, диабаз и др.	0,6	1,8	3,0
	Средние: диорит, кварцевый диорит	1,8	6,0	3,3
	Кислые:			
	гранодиорит	2,1	8,3	4,0
	плагιοгранит	2,7	9,6	4,0
	биотитовый гранит	4,0	15,0	3,7
	лейкократовый аляскитовый гранит	7,0	40,0	5,6
щелочная	Мельтейгит, меймечит, йолит	2,6	9,8	3,8
	Кимберлит (неалмазоносный)	2,6	8,8	3,4
	Кимберлит (алмазоносный)	3,2	16,3	5,1
	Сиенит	—	—	—
	Миаскитовый нефелиновый сиенит	4,1	7,2	1,8
	Агпайтовый нефелиновый сиенит	10,3	28,3	2,8
Эффузивные породы				
известково-щелочная	Базальт, диабаз	0,7	2,3	3,2
	Андезит, андезитовый порфирит	1,2	4,0	3,3
	Дацит, дацитовый порфирит	2,5	10,0	4,0
	Липарит, кварцевый порфир	4,7	19,0	4,0
щелочная	Трахибазальт	2,4	8,0	3,3
	Трахиандезит	3,5	15,0	4,2
	Трахит, трахилипарит	3-8	30-50	4-5

Геохимия радиоактивных элементов

радиогеохимии магматических пород, радиоактивность которых изучена наиболее детально. Для изверженных образований известково-щелочной серии (табл. 3.2) характерной особенностью является постепенное возрастание содержания урана и тория в ряду ультраосновные – основные – средние – кислые породы, пропорциональное росту содержания кремнезема и калия. При этом количество урана и тория в отдельных группах (типах) изверженных пород различается практически на порядок. Среди магматических образований известково-щелочной серии повышенное содержание урана и тория, превышающее кларк, характерно лишь для кислых пород (гранитов и липаритов).

Наиболее сложным является распределение урана и тория в гранитоидных породах (рис. 3.1), среди которых Л.В. Комлевым еще в 50-х годах 20 века было выделено несколько радиогеохимических типов:

- 1) нормальнорadioактивные граниты с близким к кларку содержанием урана и тория и средним торий-урановым отношением (2,5-4,5);
- 2) повышеннорadioактивные граниты при пониженном содержании урана ($\text{Th}/\text{U} > 6-10$). Подобного рода граниты часто приурочены к метаморфическим выступам, сложенным породами карбонатного состава;
- 3) высокорadioактивные лейкократовые граниты редкометалльного типа с повышенным содержанием урана, тория, бериллия, молибдена, воль-

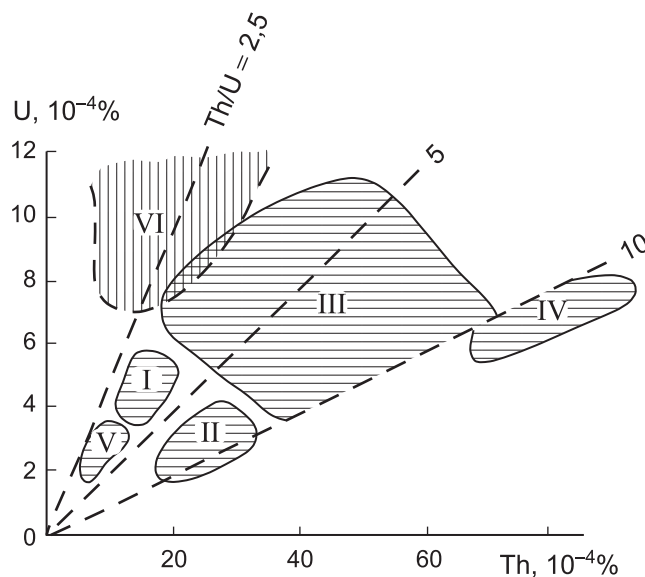


Рис. 3.1. Главнейшие радиогеохимические типы гранитов.

I – нормальнорadioактивные граниты, $\text{Th}/\text{U} = 2,5-4,5$; II – повышеннорadioактивные граниты, $\text{Th}/\text{U} = 6-10$; III – высокорadioактивные редкометалльные граниты, $\text{Th}/\text{U} > 5-10$; IV — высокорadioактивные ториеносные граниты, $\text{Th}/\text{U} > 10$; V – слаборadioактивные плагиограниты, $\text{Th}/\text{U} < 2-5$; VI — высокорadioактивные существенно ураноносные граниты эвгеосинклиальных (?) зон, $\text{Th}/\text{U} \sim 1-2$.

- фрама. Торий-урановое отношение в них изменяется в широких пределах. Наиболее распространены лейкократовые граниты с повышенным торий-урановым отношением (5-10);
- 4) высокорadioактивные существенно ториеносные аляскитовые граниты ($\text{Th}/\text{U} > 10$);
 - 5) слаборадиоактивные граниты (гранодиориты, плагиограниты), богатые кальцием и натрием и бедные ураном и торием ($\text{Th}/\text{U} < 2-3$). В настоящее время среди слаборадиоактивных плагиогранитов установлены разности с повышенным торий-урановым отношением (> 5) – гранодиориты и плагиограниты;
 - 6) высокорadioактивные лейкократовые граниты эвгеосинклинальных (?) зон с пониженным торий-урановым отношением (1-2).

Наиболее резкая разница в радиоактивности отмечается между гранитами, богатыми кальцием – плагиогранитами (от $(1,5-3,1) \times 10^{-4}\%$ до $(5-15) \times 10^{-4}\%$), и гранитами, бедными кальцием с высоким содержанием калия (от $(4-10) \times 10^{-4}\%$ до $(20-50) \times 10^{-4}\%$).

Установлено, что в процессе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава уран накапливается в поздних дифференциатах. Этот факт согласуется с общей направленностью процесса накопления урана и тория от более основных разностей гранитов к более кислым и щелочным.

В вулканогенных породах известково-щелочной серии тенденция роста радиоактивности с увеличением кислотности пород проявляется еще отчетливее (Смыслов, 1974). Это связано с более устойчивым содержанием урана в однотипных по составу вулканогенных породах. Отмечается повышенное содержание урана и тория и несколько пониженную величину торий-уранового отношения в вулканических стеклах по сравнению с раскристаллизованными разностями вулканитов. Для отдельных слабодифференцированных блоков континентальной части земной коры (Камчатка, Курилы) и океанических впадин типично пониженное содержание урана и тория и низкое значение торий-уранового отношения ($< 1-2$) в изверженных породах разного состава: базальтах, андезитах, дацитах (Смыслов и др., 1996).

Для вулканогенных пород отчетливо выражена та же тенденция, что установлена для магматических очагов гранитоидного состава: увеличение содержания радиоактивных элементов от ранних дифференциатов к поздним.

Магматические образования (интрузивные и эффузивные) с повышенной щелочностью характеризуются более высокой радиоактивностью по сравнению с близкими по кислотности породами известково-щелочной серии (табл. 3.2), что отмечается как в ультраосновных-щелочных породах (меймечитах, мельтейгитах и др.), так и в кислых (трахитах, трахилипаритах и др.). В щелочных породах нет прямой корреляционной зависимости между содержанием урана и тория, с одной стороны, и калия – с другой. Из петрогенных

Геохимия радиоактивных элементов

компонентов наиболее отчетливо проявляется связь радиоактивности с коэффициентом агаитности (рис.3.2). Как правило, миаскитовые нифелиновые сиениты по сравнению с агаитовыми отличаются меньшим содержанием урана и особенно тория.

Породы жерловой и субвулканической фаций более обогащены ураном и торием, чем образования покровных фаций. При прочих равных условиях в породах, обогащенных порфиоровыми выделениями, содержание уран и тория выше (Рихванов, 2002).

Среди магматических комплексов намечается несколько типов с содержанием урана выше критического уровня ($> (4,5-5) \times 10^{-4}\%$), для которого сохраняется прямая пропорциональная зависимость содержания элемента от содержания петрогенных компонентов (SiO_2 , K_2O и т.д.). Для таких пород характерно, как правило, высокое содержание легкоизвлекаемого урана, на-

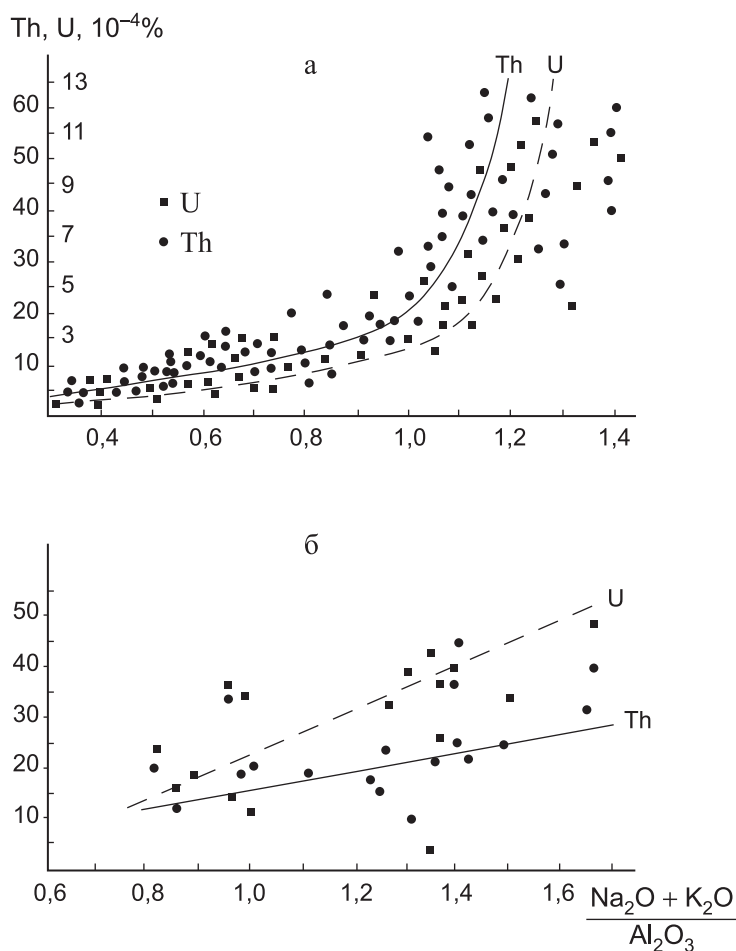


Рис. 3.2. Зависимость содержания урана и тория в щелочных породах от коэффициента агаитности (по А.А. Смыслову, 1974).

Породы: а – докембрийские, б – фанерозойские.

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

личие свободных форм элементов, не включенных в кристаллические структуры породообразующих и акцессорных минералов.

Детальный анализ радиогеохимических особенностей магматических пород Алтае-Саянской складчатой области показал, что содержание урана и тория в различных интрузивных комплексах и вулканических сериях изменяется не только в связи с изменением кремнекислотности и щелочности, но и от одной тектонической структуры к другой (Рихванов, 2002). Так, среднее содержание урана в породах базитового ряда в пределах Макаракского грабена составляет 4,0 г/т при величине торий-уранового отношения 1,6, Кия-Шалтырском – 2,5 и 1,8 соответственно, в Талановском – 3,4 и 2,1, в Тайдонском – 1,3 и 3,5, Агульском прогибе – 0,8-1,4 и 3,0-3,6, в Дербинско-Бирюсинской зоне – 1,5 и 4,8, в Кемчугской вулкано-тектонической структуре – 4,3 и 1,0, в Сыдо-Ербинской – 2,8 и 1,7 и Центрально-Тувинской впадинах – 2,9 и 2,4. Еще более контрастно изменения видны в щелочно-сиалических породах, в которых содержание изменяется от 2,5 г/т (Митропольский, 1981) до 22,5 (Рихванов и др., 1987) и даже до 39-98 г/т.

Распространенные среди гранитоидов, кислых вулканитов или щелочных пород высокорadioактивные разности могут иметь различную природу. Чаще всего аномальная radioактивность обусловлена наложенными на магматические тела гидротермально-метасоматическими изменениями и имеет вторичное происхождение. Но распространены и высокорadioактивные магматические породы с сингенетичными концентрациями урана и тория. В последние десятилетия появилось значительное количество работ, в которых делаются попытки объяснить существование близких по составу магматических пород, отличающихся по параметрам накопления урана и тория. При этом все чаще обращается внимание на неоднородность состава мантии. Так Э.А. Дмитриев и В.В. Могаровский (1976) отметили высокое содержание урана и тория (9,9 и 75 г/т соответственно) в фергусонит-порфирах верхней мантии Памира. Обогащенность отдельных участков мантии несовместимыми (некогерентными) элементами, в том числе ураном и торием, объясняется проявлением метасоматических процессов в мантии.

Согласно Н.А. Титаевой (2000) концентрацию урана и тория в магматических породах определяет три важнейших фактора: 1) формационная принадлежность к тому или иному глобальному резервуару; 2) принадлежность к той или иной серии щелочности; 3) принадлежность к определенному петрохимическому типу пород в зависимости от содержания SiO_2 .

1. Одинаковые по составу магматические породы (например, базальты) могут более чем на порядок различаться по содержанию U и Th в зависимости от того, к какому резервуару – обогащенному или обедненному – принадлежит их источник магматизма (табл. 3.3). При одних и тех же условиях частичного плавления и дальнейшей эволюции рас-

Среднее содержание уран и тория в базальтах океана
(по Н.А. Титаевой, 2000)

Тип пород	Содержание элементов, г/г		Th/U
	U	Th	
Срединно-океанические хребты			
обедненные	0,01	0,02	2,0
обогащенные	0,18	0,53	3,1
Океанические острова			
толеиты	0,20	0,72	3,6
щелочные	0,68	2,76	4,0
щелочные	1,1	3,4	3,1
Островные дуги			
толеиты	0,1	0,25	2,5
Известково-щелочные	0,36	1,1	3,2

плава породы, источник которых принадлежит обогащенному (континентальному) резервуару, будут содержать относительно более высокие концентрации литофильных элементов, в том числе U, Th, редкоземельных элементов и др. Напротив, породы, образовавшиеся за счет частичного плавления обедненного (океанического) резервуара, будут обеднены этими элементами.

- Внутри одной и той же магматической формации концентрации радиоактивных элементов будут определяться вхождением конкретной породы в ту или иную серию по щелочности, последовательно возрастающая от толеитовой через известково-щелочную к щелочной серии (рис. 3.3). Этот вывод основан на том, что установлена положительная корреляция между U, Th и K во многих эндогенных процессах. Возрастание щелочности, возможно обусловленное влиянием щелочных флюидов, ведет и к возрастанию концентраций радиоактивных элементов. При этом связь между Th и K более жесткая, чем между U и K, поэтому возрастание концентраций сопровождается и возрастанием отношения Th/U.

Одновременно происходит рост концентраций редкоземельных элементов. При этом возрастание содержаний элементов цериевой группы (легких лантаноидов) опережает рост концентраций элементов иттриевой группы (тяжелых лантаноидов).

- Внутри каждой серии пород (толеитовой, известково-щелочной, щелочной) в процессе фракционной кристаллизации наблюдается закономерное возрастание содержаний U и Th пропорционально увеличе-

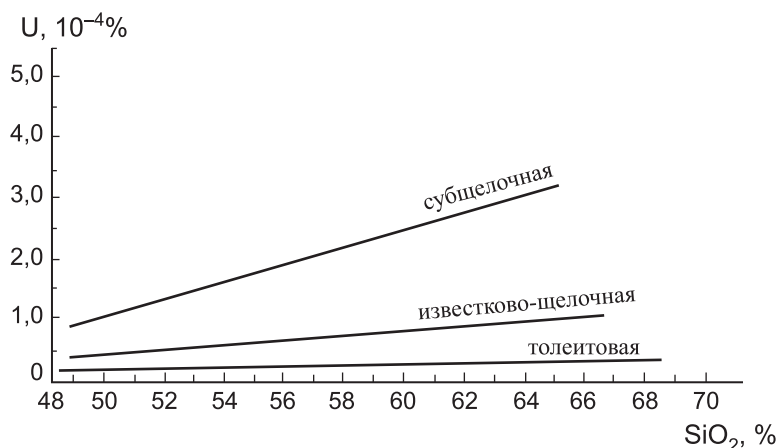


Рис. 3.3. Зависимость содержания урана от кремнекислотности вулканических пород Курило-Камчатской дуги в различных сериях щелочности (по Н.А. Титаевой, 2000).

нию содержания SiO_2 .

В то же время породы с одним и тем же содержанием SiO_2 в зависимости от формационной принадлежности или (и) принадлежности к различным по щелочности сериям будут сильно различаться содержанием U и Th (рис. 3.3).

3.1.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в магматических породах

Все формы нахождения урана и тория в магматических породах можно объединить в три группы:

- 1) собственные минералы;
- 2) изоморфное вхождение в акцессорные минералы;
- 3) рассеянные формы.

Соотношения между отдельными формами зависят от состава пород и условий их кристаллизации. В ультраосновных, основных и средних породах известково-щелочной и толеитовой серий преобладает рассеянная форма урана и тория.

В основных и средних интрузивных породах радиоактивные элементы рассеяны в решетках породообразующих минералов. При быстром охлаждении расплава в процессе образования вулканических пород уран и торий, находившиеся в остаточном расплаве, концентрируются в стекле в форме твердого раствора (рис. 3.4). Вкрапленники содержат в 100-1000 раз меньше урана и тория.

Перекристаллизация вулканических пород в ходе их дальнейшей истории может привести к перераспределению радиоактивных элементов. Боль-

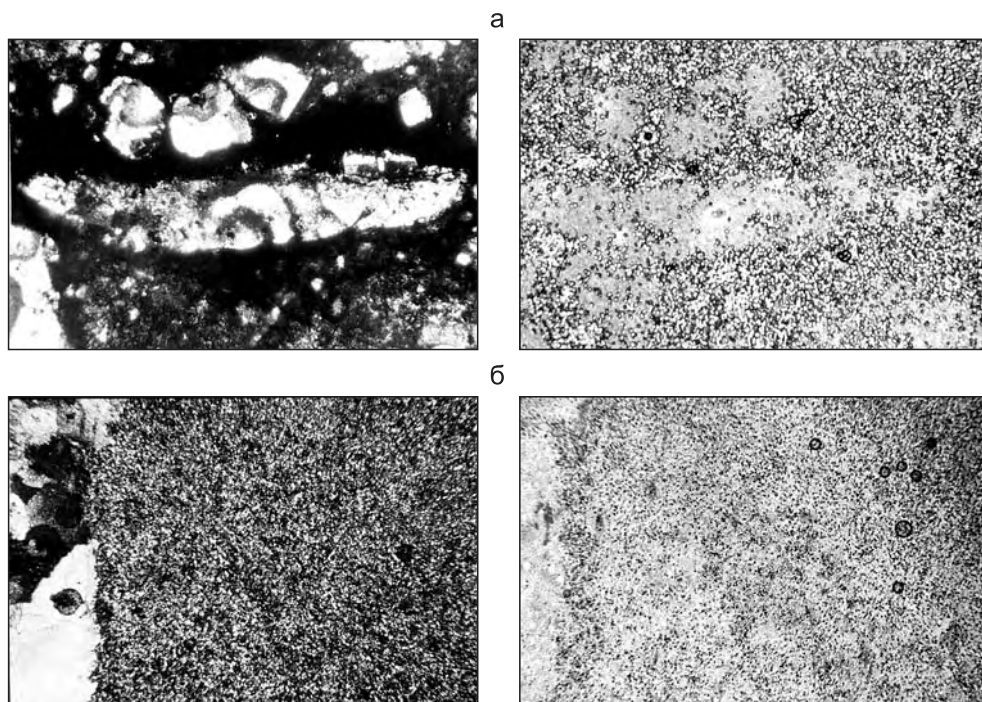


Рис. 3.4. Распределение урана в кварцевом порфире (а) и фельзит-порфире (б).

Уран накапливается в основной стекловатой массе. Наблюдается некоторое обогащение вблизи порфировых выделений (б – справа). Слева – шлиф; справа – детектор-лавсан. Николи \times увел. 60.

шая часть рассеянного урана и в меньшей степени тория переходит при этом в сорбционные формы на гранях минеральных зерен и в микротрещинах (рис. 3.5; табл. 3.4). Эти формы легко извлекаются карбонатными растворами и получили название подвижных.

В породах с высоким содержанием тория и редкоземельных элементов преобладают малоподвижные изоморфные формы. Собственные минералы радиоактивных элементов наблюдаются лишь в кислых интрузивных породах с низким содержанием редкоземельных элементов. Причем включения собственных минералов урана имеют очень малые размеры и не обнаруживаются в оптический микроскоп. Чаще всего это ториевые разновидности уранинита, ураноторит, иногда браннерит, давидит, коффинит, бетафит и др.

Следует отметить, что по современным представлениям даже в гранитоидах на долю акцессорных минералов в магматических породах приходится не более 30-50% от общего количества урана. Например, в крупнозернистых гранитах Сютхольского комплекса на долю породообразующих минералов приходится 60,8% всей массы урана, а на долю акцессориев – 36,5%, в том числе на долю циркона 33,1 (Митропольский, 1979).

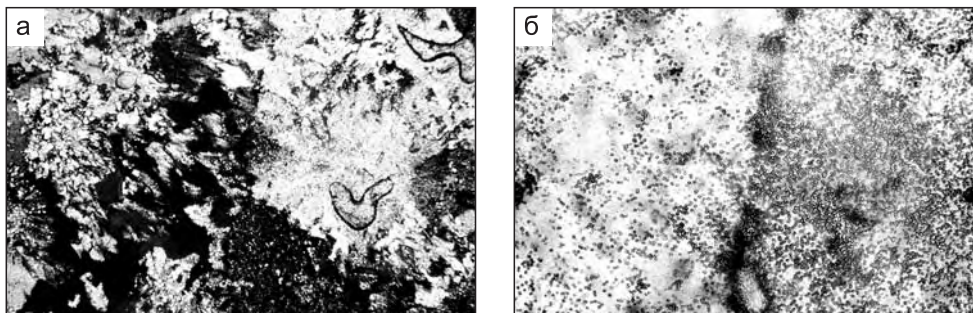


Рис. 3.5. Распределение урана при перекристаллизации стекловатой основной массы микрофельзитовой структуры с образованием гранобластовой структуры.

а – шлиф; б – детектор-лавсан. Николи \times увел. 60.

3.1.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при формировании интрузивно-магматических комплексов и вулканогенных серий

Характер поведения Th в магматическом процессе позволяет сделать вывод, что уже в расплаве он присутствует (или может присутствовать) в какой-то достаточно устойчивой и подвижной форме. Анализ «постмагматических» парагенезисов Th, его аналитическая химия и результаты экспериментальных исследований позволяют совершенно определенно говорить о том, что Th в магмотогенных процессах принимает участие в виде простых и комплексных соединений (Туровский, Абакиров, 1975). Как известно, Th обладает большой склонностью к комплексообразованию.

Поведение элемента в процессе магматической кристаллизации зависит от его концентрации в магме, структуры кристаллов, в которые он может войти, и его собственных кристаллохимических свойств. Концентрация урана и тория в магматических расплавах, за исключением некоторых гранитных, достаточно низкая ($10^{-4}\%$), что не позволяет им образовывать собственные минералы. Следовательно, в процессе магматической кристаллизации уран и торий должны входить в той или иной степени в минералы других химических элементов. В восстановительных условиях магматических камер уран находится в степени окисления 4+ и является химическим аналогом Th^{4+} . Высокий заряд U^{4+} и Th^{4+} и сравнительно большой ионный радиус не соответствуют ни одному из петрогенных элементов и не позволяют им изоморфно входить в решетки породообразующих минералов. Медленный процесс кристаллизации приводит к дистилляции ранних минеральных фаз от примесей и оттеснению урана и тория в остаточный расплав.

В свежих вулканических породах, где происходит быстрая закалка расплава, можно наблюдать, что практически все радиоактивные элементы сосредоточены в стекле (рис. 3.6).

Поминеральный баланс урана в позднепалеозойских гранитоидах
Кузнецкого Алатау (по В.А. Домаренко, 1979)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание урана в минерале, г/т	Доля урана в данном минерале, %
Биотитовый сиенит, Кундустуюльский массив (урана 21,6 г/т)			
Биотит I	4,1	1,05	3,1
Биотит II	2,0	5,5	0,6
Плагиоклаз	31,4	0,58	0,8
Серицитизированный плагиоклаз	10	1,08	0,5
Альбитизированный плагиоклаз	22,0	0,22	0,2
Альбитизированный микроклин	24,0	0,18	0,2
Кварц	2,6	0,83	0,1
Акцессорные минералы	0,5	9,34	0,3
Субмикровключения, межзерновые швы	3,4	–	93
Биотитовый сиенит, Богородский массив (урана 11,6 г/т)			
Биотит слабохлоритизированный	3,0	6,56	1,7
Альбит-олигоклаз	10	2,4	0,6
Серицитизированный альбит-олигоклаз	2,5	2,41	0,5
Микроклин альбитизированный	65	1,56	8,7
Кварц	23,9	0,97	2,0
Акцессорные минералы	0,6	17,8	0,9
Субмикровключения, межзерновые швы	5	–	85,6
Роговообманковый сиенит, Глуховской массив (урана 10,4 г/т)			
Роговая обманка	7,8	4,23	3,2
Микроклин-перит	80,3	0,7	5,4
Шахматный альбит	3,6	0,53	0,2
Кварц	3,3	0,70	0,2
Акцессорные минералы	1	21,89	2,10
Субмикровключения, межзерновые швы	2,6	–	88,9

В интрузивном процессе происходит интенсивная дифференциация как урана, так и тория. Остаточные части расплава здесь способны обогащаться радиоактивными элементами в сотни и тысячи раз. В природных расплавах с кларковой концентрацией U и Th основная их часть захватывается акцессорными минералами. В полнокристаллических интрузивных породах с ними обычно связано не менее 50% урана и еще большая часть тория. Возможно, этим механизмом, приводящим к выносу некоторого количества более под-

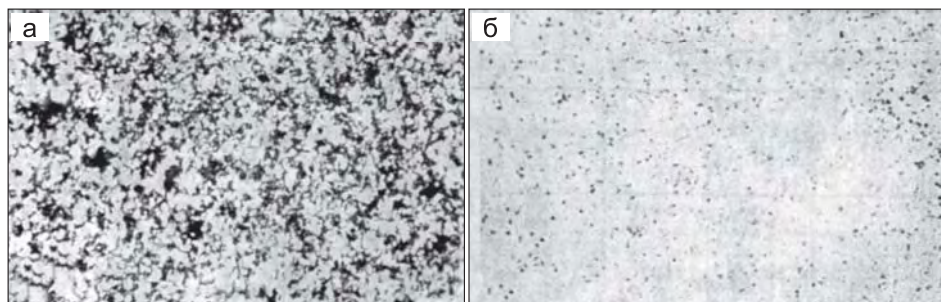


Рис. 3.6. Распределение урана в высокорadioактивных кислых вулканитах Улитинского хребта (Восточный Саян), по данным f-радиографии.

а – шлиф, б – детектор-лавсан. Поток нейтронов 10^{15} п/см²/с. Увел. 65. Николи.

вижного урана с гидротермальными флюидами за пределы интрузии и объясняется более высокое торий-урановое отношение, характерное для интрузивных пород по сравнению с вулканогенными (табл. 3.1.).

О том, что на позднемагматической стадии становления интрузий уран приобретает способность покинуть магматическую камеру, свидетельствуют многие данные. В этот период возрастает парциальное давление кислорода, что способствует окислению урана и увеличению его подвижности. Вследствие выноса урана будет возрастать отношение Th/U. Однако если для конкретного расплава характерна повышенная концентрация близких к U (IV) по кристаллохимическим свойствам элементов (лантаноиды, Y, Th, Zr), достаточная для образования их собственных минералов, то уран прочно связывается в них в виде изоморфной примеси. Лишь в том случае, когда концентрация указанных элементов невелика, основная часть урана будет находиться в рассеянном состоянии и сравнительно легко извлекаться выделяющимися флюидами (Герасимовский, 1963).

Магматических месторождений урана и тория не существует. Гранитные интрузии даже со сравнительно высокими содержаниями радиоактивных элементов экономической ценности в настоящее время не представляют. В последнее время на территории Монголии установлены уникальные гранитоидные интрузии со специфической редкометалльной минерализацией. Предполагается, что редкометалльные граниты с армстронгитом и эльпидитом, отличающиеся высокими концентрациями урана и тория имеют первично магматическую природу (Коваленко, 1985, 1995 и др.).

3.2. Геохимия урана и тория в карбонатитовом процессе

Карбонатиты представляют собой эндогенные существенно карбонатные горные породы, генетически связанные с интрузивными комплексами щелочного – ультраосновного состава.

Геохимия радиоактивных элементов

На происхождение карбонатитов нет единой точки зрения. Ю.Л. Капустин (1976), обобщая материалы по генезису этих специфических геологических образований, с которыми связаны крупные и уникальные месторождения тантала, ниобия, редких земель и ряда других полезных ископаемых (медь, уран, флюорит, флогопит и т.д.), отмечает, что в настоящее время предполагается, и этому есть доказательства, магматическое (карбонатитовые лавы Олдоиньо-Ленгаи и др.) и метасоматическое происхождение карбонатитов. В обоих случаях они формируются за счет углекислоты, привнесенной из глубинных зон, что подтверждается многочисленными данными изотопной геохимии (Карбонатиты, 1969; и др.).

При этом ряд исследователей считает, что на разных этапах формирования карбонатитовых комплексов наблюдалось эволюционное развитие системы щелочно-ультраосновной магмы, насыщенной неокисленными углеродистыми соединениями и водородом, с появлением остаточных расплавов с большим количеством углекислоты, из которых образуются карбонатиты ранних стадий, и остаточных растворов-флюидов, из которых формируются метасоматические карбонатиты.

По-видимому, существуют несомненные магматические и метасоматические карбонатиты с рядом общих признаков, в том числе минералого-геохимических.

3.2.1. Содержание радиоактивных элементов в карбонатитах

Для карбонатитов и карбонатитоподобных образований характерна ярко выраженная радиогеохимическая специализация (табл. 3.5). Все они резко дифференцированы по уровням накопления урана и тория. Торий-урановое отношение в карбонатитах колеблется от 0,1-0,2 до 65-68. По величине торий-уранового отношения среди них, согласно общепринятой радиогеохимической градации (Радиогеохимические исследования..., 1974), выделяются карбонатиты урановой, смешанной и ториевой природы (рис. 3.7).

В эффузивных карбонатитах Олдоиньо-Ленгаи разброс значений также достаточно велик, хотя современные углекислые вулканические лавы не так сильно дифференцированы по содержанию урана и тория (6,7-7,3 и 2,8-29 г/т соответственно), как более ранние карбонатиты. При этом торий-урановое отношение в этих образованиях в среднем равно 0,2 (Dawson, Gall, 1970).

Более детально изучена радиогеохимия карбонатитов и карбонатитоподобных образований Алтае-Саянской складчатой области (Рихванов, 2002). Для них характерны значительные вариации содержания урана и тория (табл. 3.6).

Так, например, содержание урана колеблется от 1,6 г/т в мономинеральных кальцитовых карбонатитах первой стадии Заангарского массива Енисей-

Таблица 3.5

**Содержание урана и тория в некоторых карбонатитах и
вмещающих их породах из различных районов мира**

Номер района	Карбонатитовый район, регион	порода	Содержание элементов, г/г		Th/U	Источник	
			U	Th			
1	Начендазвия (1)*	Карбонатит	42,0	4,7	0,11	Еськова и др., 1964	
2	Гаудины (2)	»	2,5	75,0	30		
3	Валовой (1)	»	6,5	39,0	6,0	Карбонатиты, 1969	
4	Мудтанк (1)	»	0,1	2,8	28		
5	Мт. Уэльд	»	43,2	58,0	1,34		
6	Казейрштруль	»	4,9	3,3	0,67		
7	Магнет Ков (1)	»	0,3	1,4	4,6		
8	Муннар, Индия (4)	»	2,7	43,5	16,1		
9	Блэкбурн (4)	»	10,7	41,5	3,9		
10	Чупадера (39)	»	50,0	191,0	3,8		
11	Аллан-Лейк (9)	»	9,0	586,0	65		
12	Аллан-Лейк (4)	Апатитовый карбонатит	9,0	614	68		
13	Мере-Тренделаг	Карбонатит	10,0	206,0	20,6		
14	Какарссук (23)	»	22,6	5,0	0,22		
15	Какарссук (18)	Бефорсит	16,5	91,0	5,5		
16	Олдоньо-Ленгаи (3)	Карбонатит	8,0	7,6	0,95		
17	Палабора, ЮАР	»	40,0	120,0	3,0		
18	Вишневые горы	»	7,8	4,0	0,51		
19	Гора Хома, Кения	»	5,5-890	0,9-28			Shigern, Yasushi, 1981
20	Палабора, ЮАР	»	60	330	5,5		Рожанец, 1979
21	Олдоньо-Ленгаи	Современные карбонатитовые лавы	6,7-7,3	2,8-29	–	Dawson, Gale, 1970	
22	Северная Швеция	Карбонатит	3,8-5,0	8,5-18,0	–	Kresten et al., 1981	
23	Нубийские горы, Судан	»	4-23	14-700		Harris et al., 1983	
24	Муннар, Индия	»	0,6-4,4	3,8-83	–	Santosh et al., 1987	
25	Меймеча-Котуйская провинция	»	20-50	5-55	–	Масайтис, Смыслов, 1977	
26	Олдоньо-Ленгаи, Восточная Африка, Восточный рифт	Карбонатит эффузивный	46,1	11,3	0,2	Герасимовский, 1973	
27	Карамаш, Африка	»	1,0	1,8	1,8	Карбонатиты, 1969	
28	Форт-Портал, Западный Рифт	»	24,5-30,4	44,4-49,3	–		
29	Восточная Уганда и Танзания, Восточный рифт	»	1-27	19,1-53	–		

Примечание: * – в скобках – количество проб.

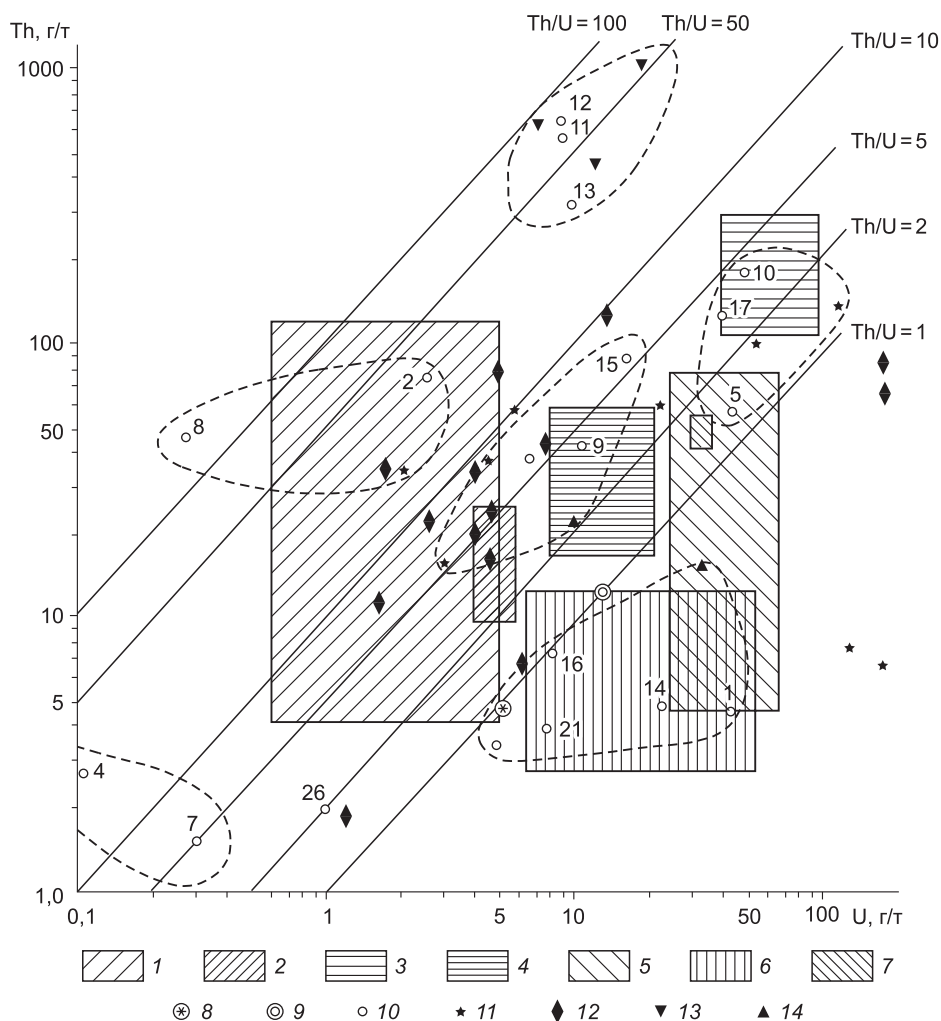


Рис. 3.7. положение карбонатитов и карбонатитоподобных метасоматитов на диаграмме U-Th.

1-7 – поля карбонатитов: 1- Муннар, шт. Керала, Индия, 2 – Северная Швеция, 3 – Палабора, ЮАР, 4 – в ассоциации с нефелиновыми сиенитами, Судан, 5 – Меймеча – Котуйская провинция, 6 – Олдоньо-Ленгаи, Танзания, 7 – Керамаш, Африка; 8 – гора Патын, Кузнецкий Алатау; 9 – р.Кускунур, Гонный Алтай; 10 – другие районы (номера соответствуют таблице 3.2.1); 11 - Восточный Саян; 12 – Заангарский массив; 13 – Верхнепетропавловский участок, Мартайга; 14 – Коксинский участок, Хакасия.

ского кряжа до 190-320 г/т в карбонатитах с гатчеттолитовой минерализацией в Саянском карбонатитовом комплексе. Аналогичная картина наблюдается и для тория, средние содержания которого по отдельным типам карбонатитов варьируются от 1,9 г/т в кальцитовых с амфиболом карбонатитах Заангарья до 1011 г/т в карбонатитах первого типа Верхнепетропавловского участка Кузнецкого Алатау. Диапазон величины торий-уранового отношения при этом

Таблица 3.6

**Радиогеохимическая характеристика карбонатов и
карбонатитоподобных образований АССО (Рихванов, 2002)**

Район, массив, участок, порода	Содержание, г/т		Th/ U	Источник
	U	Th		
Восточно-Саянский район, карбонатиты:				
I стадии (альбит-диопсид-биотит-кальцитовые, форстерит-биотит-кальцитовые, биотит-кальцитовые, кальцитовые)	4,3	28,1	6,6	Березина, 1972
II стадии (диопсид-флогопит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые)	48,6	72,4	1,5	
III стадии (амфибол-флогопит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые)	20,3	42,7	2,1	
IV стадии (анкеритовые, доломитовые, сидеритовые)	6,5	43	6,6	
Метасоматические I-IV	102	6,8	0,07	
II стадии с основным Ta – Nb оруденением	191	5,3	0,03	
Эгирин-биотит-кальцитовые II стадии с гатчетолитовой минерализацией	320	6,5	0,02	
Саянская карбонатитовая провинция:				
Магнетит-апатитовые породы	4,8 (1)	21 (1)	4,8	Жмодик, 1984
Магнетит-апатитовые породы с гатчетолитом	51,1 (1)	50 (1)	0,98	
Карбонатиты I стадии:				
форстеритовые	1,71 (4)	28,1 (4)	16,4	
пироксеновые	3,56 (4)	28,6 (4)	8,0	
биотитовые	3,62 (4)	17,0	4,7	
кальцитовые мономинеральные	1,62 (4)	10,1 (4)	6,2	
Карбонатиты II стадии:				
с пирохлоровой минерализацией	12,5 (17)	91,4 (17)	7,3	
с гатчетолитовой минерализацией	171 (10)	70,7 (10)	0,4	
Карбонатиты III стадии:				
амфибол-форстеритовые	3,97 (40)	14,6 (4)	3,7	
амфибол-пироксеновые	6,78 (3)	34,5 (3)	5,1	
амфибол-флогопитовые	4,3 (3)	20,4 (3)	4,7	
кальцитовые с амфиболом	1,1 (1)	1,9 (1)	1,7	
с амфиболом и пирохлоровой минерализацией	4,6 (10)	59,5 (10)	13,0	
с гатчетолитовой минерализацией	220 (4)	50,3 (4)	0,2	
Карбонатиты IV стадии:				
анкеритовые	2,56 (9)	18,8 (9)	7,3	
Анкерит-доломитовые	5,2 (2)	6,6 (2)	1,2	
Большесаянский комплекс, карбонатиты:				
I типа	2,6 (16)	21	81	Березина, 1972
II типа	113 (17)	133	1,2	
III типа	4,6 (21)	39	8,5	
IV типа	3,0 (11)	16,6	5,5	
Кузнецкий Алатау, Верхнепетропавловский участок, карбонатиты				
I типа	20,4	1011	49	Рихванов, 2002
II типа	12,6	450	35	
III типа	7,2	638	88	

– от 0,02 до 88.

Значительная дифференциация радиогеохимических показателей установлена в пределах отдельных карбонатитовых тел. Содержание радиоактивных элементов изменяется от минеральной ассоциации одной стадии к другой. Так, Л.А. Березина (1972) указывает на максимальную обогащенность ураном и торием карбонатитов второй стадии. Все без исключения исследователи отмечают существенную обогащенность ураном, в значительно меньшей степени торием, карбонатитов с гатчеттолитовой и пирохлоровой минерализацией (Пожарицкая, 1960; Березина, 1965; Жмодик, 1984; и др.).

В общей схеме метасоматической последовательности минералообразования карбонатитов это свидетельствует о том, что привнос и концентрация радиоактивных и редких элементов происходят в позднюю кальцитовую стадию карбонатитового процесса (Журавлева и др., 1978). В процессе формирования поздних кальцит-доломитовых, доломит-анкеритовых и анкеритовых стадий происходят интенсивное перераспределение и вынос урана, тантала, ниобия (Капустин, 1987; и др.).

Эти радиогеохимические особенности карбонатитов уже на первых этапах их изучения послужили хорошим поисковым признаком для их обнаружения и оконтуривания.

3.2.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в карбонатитах

Исследования форм нахождения урана и тория в классических карбонатитах Восточного Саяна (Березина, 1972, Березина и др., 1976, Журавлева и др., 1978, Жмодик, 1984 и др.) показывают, что в ранних карбонатитах до 60-70 % урана и тория концентрируется в апатите, сфене и перовските. В карбонатитах II стадии радиоактивные элементы концентрируются в гатчеттолите, циркелите, пирохлоре, ториианите, III стадии – в апатите, пирохлоре, линдоките.

В доломит-анкеритовых и анкеритовых карбонатитах минералами-концентраторами урана являются пирохлор, колумбит, гатчеттолит, бастнезит, ортит и другие акцессорные минералы. Для метасоматитов этого типа отмечается обилие мелких микровключений урансодержащих минералов. Уран в породах распределяется крайне неоднородно.

С.М. Жмодик (1984), изучив типичный ультраосновной-щелочной массив с карбонатитами, установил следующие закономерности:

1. Для силикатных образований массива устанавливаются нормальные содержания урана и тория, характерные для щелочных ультраосновных пород подобных комплексов (Березина, 1972). Выявлено два типа распределения урана и тория, резко различающиеся формами наход-

дения и балансом этих элементов. К первому типу относятся породы, в которых уран и торий концентрируются в окислах, фосфатах и минералах, содержащих титан, редкие элементы и лантаноиды – перовските, дизаналите, шорломите, апатите, магнетите. Эти же минералы являются и носителями радиоактивных элементов, с ними связано до 85-99% их общего количества. К этому типу пород относятся пироксениты и пироксеновые породы, нефелиновые сиениты, ийолиты и мельтейгиты. Второй тип распределения урана и тория характерен для пикритовых порфиритов-альнеитов, в которых большая часть радиоактивных элементов (70-90%) сосредоточена в основной серпентиновой массе в равномерно рассеянном состоянии.

2. В карбонатитах I стадии содержания урана и тория несколько выше по сравнению с пироксенитами, ийолитами, мельтейгитами и нефелиновыми сиенитами. Формами нахождения урана и тория разновидности пород I стадии карбонатитов различаются слабо. Концентраторами являются апатит, сфен, перовскит и дизаналит – с этими минералами связано до 70% и более урана и тория.
3. В карбонатитах II стадии концентраторами и носителями (до 95%) урана и тория являются пирохлор и гатчеттолит. Эти породы выделяются наиболее высокими содержаниями урана и тория, и именно для них характерно наличие собственных акцессорных минералов радиоактивных элементов: гатчеттолита и торинита.
4. Карбонатиты III стадии без пирохлоровой минерализации характеризуются средними содержаниями тория 18,5 г/т, урана 4,9 г/т. Уран и торий концентрируются в эшините, сфене, линдоките, ильмените, апатите, на долю которых приходится до 50-60% радиоактивных элементов. Распространены микровключения радиоактивных минералов.

Формы нахождения урана и тория в карбонатитах II стадии (без пирохлоровой минерализации) во многом напоминают формы, установленные для карбонатитов I стадии. Уровень концентрации урана и тория в разновидностях карбонатитов III стадии с пирохлором и гатчеттолитом, формы их нахождения аналогичны карбонатитам II стадии.

5. Анкеритовые и анкерит-доломитовые карбонатиты характеризуются разнообразным и неоднородным распределением урана и тория. Основное количество этих элементов концентрируется в многочисленных редкоземельных и редкометалльных минералах.

Основные минералы-концентраторы радиоэлементов в метасоматических карбонатитах р. Кокса – торийсодержащий уранинит, коффинит, апатит, флюорит (Рихванов, 2002). Так, в уранините установлено содержание тория (до 20%), церия (до 0,6%), лантана (до 0,2%), иттербий (до 0,1%). Во флюо-

Геохимия радиоактивных элементов

рите содержание урана достигает 0,15%, а тория – 0,06% при содержании лантана и церия 5,2% и 0,06% соответственно. Детальный рентгенофазовый анализ показал, что это обусловлено присутствием во флюорите микровключений торийсодержащего уранинита и карбонатов редких земель.

В карбонатитах Верхнепетропавловского участка минералами-концентраторами радиоэлементов являются апатит, везувиан и редкоземельные карбонаты – торбастнезит (Толстых и др., 1991).

3.3. Геохимия урана и тория в пегматитовом процессе

Принято выделять две генетические разновидности пегматитов: магматогенные и метаморфогенные.

Магматогенные пегматиты принадлежат к группе позднемагматических образований, формировавшихся на самых завершающих стадиях кристаллизации интрузивных массивов и располагающихся близ их кровли. Они связаны с родоначальными интрузивами тождественностью состава, но отличаются от них меньшими размерами, жило- и гнездообразной формой, зональным внутренним строением, неравномерностью в размерах зерен, крупными кристаллами части слагающих их минералов и наличием продуктов метасоматической переработки первичных минеральных ассоциаций магматического происхождения.

подавляющее количество пегматитов связано с гранитными породами. Во всех случаях родственные пегматитам гранитоиды отличаются повышенной кислотностью или щелочностью, полной дифференциацией и многофазностью внедрения. По мере перехода от малоглубинных условий образования к большим глубинам в этих гранитах возрастает содержание глинозема, усиливается плюмазитовый характер гранитов и уменьшается значение коэффициента агапайности (от $0,8 \div 1$ до $0,6 \div 0,65$).

В зависимости от состава и строения пегматиты делят на простые и сложные (Смирнов, 1982).

Простые гранитные пегматиты состоят в основном из калиевого полевого шпата и кварца.

Сложные гранитные пегматиты имеют более разнообразный минеральный состав и, как правило, зональное строение. В структуре зональных гранитных пегматитов выделяются оболочка, внутренняя часть и неправильные метасоматические скопления. Все они составляют пять главных элементов зональной структуры. Первой, самой внешней зоной, является тонкозернистая оторочка мусковит-кварц-полевошпатового состава, по ширине редко превышающая несколько сантиметров. Вторая зона сложена кварц-полевошпатовой массой письменной и гранитной структуры. Третья зона состоит из моно-минеральной массы или блоков микроклина. Четвертую зону образует

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

кварцевое ядро. Пятая зона не всегда проявлена и менее отчетлива. Она представлена неправильными скоплениями кварца, альбита, мусковита, сподумена и минералов редких металлов, тяготеющих преимущественно к границе кварцевого ядра и микроклиновой зоны, но распространяющихся и в стороны от нее, особенно в область микроклиновой зоны.

Гранитные пегматиты, по А.Е. Ферсману, можно разделить на **пегматиты чистой линии** и **пегматиты линии скрещения** (гибридные пегматиты). Пегматиты чистой линии, не испытавшие усложнения состава в процессе формирования, залегают в гранитах или тождественных им по минеральному и химическому составу породах. Пегматиты линии скрещения образуются среди иных формаций, что отражается на их составе. В этих условиях возникают гибридные пегматиты, ассимилировавшие вещество боковых пород, и десилицированные пегматиты, отдавшие часть своего кремнезема вмещающим породам, недосыщенным этим соединением.

Гранитные пегматиты чистой линии сложены калиевым полевым шпатом (ортоклаз, микроклин), кварцем, плагиоклазом (альбит, олигоклаз) и биотитом; кроме главных пегматитообразующих минералов в них концентрируются в разной степени сподумен, мусковит, турмалин, гранат, топаз, берилл, лепидолит, флюорит, апатит, минералы редких и радиоактивных элементов, а также редких земель.

Гибридные пегматиты, образованные при ассимиляции глиноземистых пород (например, глинистых сланцев или основных пород), обогащаются такими минералами, как андалузит, кианит, силлиманит. Подобного рода пегматиты, ассимилировавшие карбонаты кальция, магния и железа, содержат роговую обманку, пироксены, титанит, скаполит и другие минералы. Десилицированные пегматиты в ультраосновных и карбонатных породах представлены обычно плагиоклазитами состава от альбититов до анортититов. При пересыщении глиноземом возникают корундовые плагиоклазиты.

С другими формациями глубинных изверженных пород пегматиты встречаются реже. Они известны, но не типичны для перидотитовой, габбровой и плагиогранит-сиенитовой формаций ранней стадии развития складчатых областей (Смирнов, 1989). На активизированных платформах известны пегматиты основной и щелочной формаций. В приповерхностных и вулканических формациях пегматиты не образуются.

Щелочные пегматиты состоят из микроклина или ортоклаза, нефелина или содалита, эгирина, гакманита, натролита, арфведсонита с примесью апатита, анальцима, а также минералов циркония, титана, ниобия и редких земель.

Пегматиты, связанные с магматическими телами **ультраосновного** или **основного состава** (габбро-пегматиты, бронзититы и др.), сложены основным плагиоклазом (анортит-битовнит), средним плагиоклазом (лабрадор-ан-

Геохимия радиоактивных элементов

дезин), ромбическим пироксеном (бронзит), в меньшей степени оливином, амфиболом, биотитом с примесью апатита, граната, сфена, циркона, титаномагнетита, магнетита, иногда сульфидов (пирротин, пентландит, халькопирит).

Метаморфогенные пегматиты, формирующиеся на разных стадиях метаморфического преобразования, преимущественно древних докембрийских пород, по особенностям состава соответствуют фациям метаморфизма вмещающих пород.

Преобладающей формой пегматитов являются простые плитообразные и сложные жилы; реже встречаются линзы, гнезда и трубы. Размеры пегматитовых залежей весьма разнообразны и иногда достигают значительной величины.

3.3.1. Содержание радиоактивных элементов в пегматитах

Геохимия радиоактивных элементов в пегматитах изучена недостаточно. Установлено, что на фоне постепенно понижающейся температуры и увеличивающейся роли летучих компонентов, уран и торий накапливаются в начале пегматитового процесса (Ермолаев, Тарасов, 1963).

Содержание урана в пегматитах варьирует весьма значительно. В гранитных пегматитах простого кварц-полевошпатового состава уровни накопления урана и тория, как правило, ниже, чем их концентрации во вмещающих породах. В то же время в редкометалльных пегматитах могут накапливаться значительные количества радиоактивных элементов. Содержание урана в основной массе урансодержащих пегматитов мира измеряется сотыми и тысячными долями процента, достигая 0,05-0,1%, а на отдельных участках – 2% (Основные черты геохимии урана, 1963). Средняя оценка содержания урана в пегматитах, выполненная в 60-е годы 20 века, указывает на обогащение пегматитов радиоактивными элементами на фоне вмещающих гранитов (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Средние содержания радиоактивных элементов в кислых изверженных породах и гранитных пегматитах (по Ермолаев, Тарасов, 1963)

Элемент	Содержание элементов, г/т		Степень накопления в пегматитах по сравнению с кислыми изверженными породами
	В кислых изверженных породах (по Виноградову, 1956)	В гранитных пегматитах (по Ферсману, 1937)	
U	3,5	15	4,3
Th	18	45	2,5
Th/ U	5,1	3,0	

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

Некоторое представление о содержании урана и тория в пегматитах дает таблица 3.8. Эти данные согласуются с данными А.Е. Ферсмана, свидетельствующими об обогащении пегматитов ураном и торием на фоне вмещающих их пород. Они также указывают на более высокую активность урана в пегматитовом процессе по сравнению с торием. Торий – урановое отношение в пегматитах в основном ниже значений, типичных для изверженных горных пород (2-5), не подвергнутых метасоматическим преобразованиям.

Таблица 3.8

Средние содержания радиоактивных элементов в пегматитах

Район, массив, участок, порода	Содержание, г/г		Th/ U	Источник
	U	Th		
Щелочной пегматит, Заангарский щелочной массив	68,9	31,9	0,5	Жмодик, 1984
Плагиоклазовые и мусковит-плагиоклазовые пегматитовые жилы Северной Карелии	85	–		Основные черты геохимии урана, 1963
Микроклин-плагиоклазовые пегматитовые жилы Северной Карелии	170	–		
Пегматоиды щелочных гранитов Кузнецкого Алатау	25,2	40,8	1,4	Домаренко, Рихванов, 1989
	15,6	18,4	1,2	
	10,2	16,6	1,6	
Щелочные пегматиты девонского возраста	14,7	76,0	5,1	Рихванов, 2002

3.3.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в пегматитах

Исследование форм нахождения радиоактивных элементов в различных типах пегматитов показало, что основная масса урана и тория сконцентрирована в аксессуарных минералах.

Так, например, по данным Л.В. Комлева для микроклин-плагиоклазовых жил пегматитов Северной Карелии на порообразующие минералы, слагающие около 99,74% массы пегматита, приходится лишь 1,15% от общего количества урана, в то время как на аксессуарные минералы (0,25% от массы пегматита) соответственно 98,85%.

Другие немногочисленные определения и подсчеты также показывают, что основная масса урана и тория заключена в аксессуарных минералах, в то время как в изверженных породах уран в этих формах составляет всего лишь 30-50% от его общего количества.

В аксессуарных минералах, которые одновременно являются и концентраторами и носителями урана, он ассоциирует с элементами, близкими ему по свойствам: Th, Zr, Hf, Y, лантаноиды. Особенно часто наблюдаются пара-

Геохимия радиоактивных элементов

генезисы урана с торием и редкими землями. При этом уран входит в кристаллическую решетку, главным образом, иттриевых минералов, а торий – в решетку цериевых.

С.М. Жмодик изучил формы нахождения урана и тория в пегматитах и вмещающих их щелочных породах Заангарского щелочного массива (Жмодик, 1984). Основное количество урана во вмещающих ийолитах связано с акцессорными минералами – ловенитом, сфеном, апатитом, гранатом (андрадитом); в фойяитах – с ловенитом, бастнезитом, торитом, велеритом. В пегматитах (табл. 3.9) 95% уран сосредоточено в акцессорных минералах, микровключениях и трещинках.

Таблица 3.9

Распределение урана в минералах пегматитов Заангарского щелочного массива по данным (n, f)-радиографии

Минерал	Содержание минерала в породе, вес, %	Содержание в минерале, г/т	Доля на минерал, г/т	% на минерал
Нефелин	20,0	1,0	0,2	0,3
Микропертит	45,0	1,15	0,52	0,8
Альбит	22,5	1,16	0,26	0,4
Эгирин	8,5	20,0	1,70	2,5
Лепидомелан	2,0	3,84	0,08	0,1
Сфен		400		
Трещинка		7000		
Торит Бастнезит		920-11000		
Эшинит-эвксенит		1900-7200		
Монацит		200		
Пирохлор		65000		

По данным нейтронно-осколочной радиографии установлена отчетливая тенденция к увеличению количества урана, связанного с акцессориями, от пород собственно магматического этапа к пегматитам и особенно к альбитизированным разновидностям нефелиновых сиенитов. Долю урана, сосредоточенного в трещинах минералов вдоль контактов кристаллов, учесть очень сложно, однако автор констатирует, что данная форма нахождения урана наиболее характерна для пегматитов, альбитизированных пород и в меньшей мере для микроклинизированных разновидностей.

Для пород собственно магматического этапа кристаллизации – ийолитов и фойяитов – уран, сконцентрированный в микротрещинах, устанавливается значительно реже. Большая часть урана в альбитизированных породах сосредоточена в микротрещинах в альбите. По всей вероятности, подобный же характер распределения в последовательной серии щелочных пород можно ожидать и для тория (Поляков, 1970), во всяком случае для образований постмагматического этапа, на что указывают значимые коэффициенты парной корреляции между ураном и торием. Минералами-концентраторами тория в микроклинизированных и альбитизированных фойяитах и пегматитах являются: торит (51,46-69,40% Th), пирохлор (0,67% Th), эвксенит (2,07% Th), эшинит (2,88÷19,8% Th), ортит (0,18% Th), бритолит (4,55% Th), меланоцерит (9,42% Th), монацит (0,39÷2,08% Th), бастнезит (0,26% Th), торий-титан-рабдофанит (9,33% Th); с ними также связано основное количество элемента.

Интересно, что количество выщелоченного урана увеличивается в ряду ийолит – фойяит – микроклинизированный фойяит – щелочной пегматит – гидротермально измененный фойяит. Процент выщелачивания урана также возрастает от пород магматического этапа к породам постмагматического, т.е. к породам, в которых по данным (n, f) – радиографии устанавливается широкое распространение «свободной» формы урана. Выявленные методами селективного выщелачивания закономерности для урана, в общем, характерны и для тория с той разницей, что максимальное количество тория извлекается из альбитизированных фойяитов и пегматитов. Для всех пород Заангарского массива (исключение гидротермалиты) процент выщелачивания тория выше, чем для урана. Отношение тория к урану в солянокислых растворах после выщелачивания отражает торий-урановое отношение самих пород. Это может объясняться тем, что формы нахождения урана в тория близки между собой и что в «свободной» форме находится не только уран, но и торий.

Повышение содержаний урана в ряду ийолит – фойяит – пегматит – метасоматически измененные породы проявилось не только в увеличении количества аксессуариев, но и в возрастании концентраций элемента в одних и тех же минералах (нефелин, микроклин-пертит, эгирин и др.) как пороодообразующих, так и аксессуарных, слагающих породы различных этапов формирования массива. Особенно резкое возрастание (в 5-10 раз) равномерно распределенного в минералах пегматитов урана отмечается в нефелине, микроклин-пертите, альбите по сравнению с минералами ийолитов

3.3.3. Условия миграции и концентрирования уран и тория при формировании пегматитов. Месторождения U и Th в пегматитах

Вопросы миграции и концентрирования урана в пегматитах рассматриваются разными исследователями по-разному в зависимости от принятой точки зрения на генезис пегматитов.

Большинство наблюдений свидетельствует о невысоком первоначальном содержании урана в выкристаллизовавшейся из расплава-раствора пегматитовой породе. Развитие урановой и ториевой минерализации связано главным образом с постмагматическими процессами и подчиняется геологическим условиям залегания пегматита. Нарушение пегматитовых тел трещинами способствует проявлению постмагматических процессов и появлению урановой минерализации в виде зон метасоматического замещения и полосей крустификационного выполнения.

Независимо от принятой точки зрения на генезис пегматитов, установлено, что накопление урана при пегматитообразовании происходит в акцессорной части пегматитов в начальной части процесса, как путем кристаллизации собственных урановых минералов, так и главным образом большого количества урансодержащих минералов. Породообразующие минералы содержат чрезвычайно мало урана. Их роль в балансе урана в пегматитах невелика.

Установлено, что в процессе пегматитообразования на фоне понижающейся температуры и увеличивающейся роли летучих компонентов, радиоактивные элементы накапливаются на ранних стадиях пегматитового процесса. К концу процесса их роль отчетливо понижается (Основные черты геохимии урана, 1963). В процессе кристаллизации пегматитового расплава-раствора происходит столь полное извлечение урана и тория кристаллическими решетками урановых и урансодержащих минералов, что иногда остаточное содержание этих элементов в кварц-полевошпатовой массе ниже, чем их содержание в материнских изверженных породах (табл 3.10).

Таблица 3.10

Содержание уран и тория в изверженных и магматических породах пегматитового поля жилы Чкалова (по Л.В. Комлеву, 1957)

	Содержание элементов, г/г		Th/ U
	U	Th	
Среднее содержание во вмещающих гранитах	2,1	5,1	4,6
Среднее содержание в гранит-аплитах и мигматитах пегматитового поля	1,7	3,0	5,7
Среднее остаточное содержание в кварц-полевошпатовой массе пегматита	0,4	2,0	2,0

Анализ поведения урана при формировании ураноносных пегматитов показывает, что независимо от точки зрения на генезис пегматитов (магматической или постмагматической), существенные количества урана накапливаются в пегматитах в докритические фазы процесса с образованием тел замещения и гидротермально-пневматолитовых жил. Под термином «ураноносные пегматиты» чаще всего описываются пегматитовые тела, проработанные высокотемпературными растворами и обогащенные ураном в постмагматические стадии (Ермолаев, Тарасов, 1963).

3.4. Геохимия урана и тория в гидротермально-метасоматических процессах

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

Существует множество различных классификаций метасоматитов. Наиболее удобны в использовании систематики, построенные на формационном принципе с одновременным объединением формаций в группы по типам метасоматоза. В конце прошлого века ведущие российские геологи, специализирующиеся на исследовании гидротермально-метасоматических процессов (Жариков В.А., Перцев Н.Н., Омельяненко Б.И.) разработали классификацию метасоматитов, построенную на фациально-формационном принципе. Один из ее вариантов для конкретного региона приведен в таблице. 3.11.

3.4.1. Радиогеохимические особенности гидротермально-метасоматических формаций

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 **грейзенизации** 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.

Систематика метасоматитов Алтае-Саянской складчатой области
(Рихванов, 2002)

Номер	Группа
	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
	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
	Щелочные метасоматиты
3.1	Кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты со щелочными темноцветными минералами (квальмиты, альбититы)
3.2	Эйситы
	Щелочно-земельные метасоматиты
4.1	Карбонатиты
4.2	Пропилиты
	Внеформационные метасоматиты
5.1	Доломитолиты и доломитизированные породы
5.2	Карбонат-кварцевые метасоматиты (джаспероиды)
5.3	Окремненные и флюоритизированные породы и др.

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.3.12), особенно по сравнению с «первичным» биотитом и акцессориями гранитоидов.

Анализ распределения треков индуцированного деления ядер урана свидетельствует о том, что высвобождающиеся радиоактивные элементы в ус-

**Поминеральный баланс урана и тория в грейзенах
Алтае-Саянской складчатой области**

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

ловиях грейзенизации имеют тенденцию к концентрации с образованием собственных минералов.

Сходные тенденции распределения радиоактивных элементов устанавливаются во **вторичных кварцитах**, представленных кварц-серицитовыми, иногда существенно кварцевыми парагенезисами с переменным количеством

Геохимия радиоактивных элементов

высокоглиноземистых минералов. По суммарному уровню содержания радиоактивных элементов вторичные кварциты подразделяются на низкорadioактивные 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 низкорadioактивных 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.

В **аргиллизированных** вулканитах кислого и среднего составов, характеризующихся развитием кварц-каолинит-гидросерицитового 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 привнос 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).

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 (см. табл. 3.13).

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% (табл. 3.14). Изучение особеннос-

Радиогеохимическая характеристика специализированных продуктов гидротермального метаморфизма пород складчатой области полициклического развития

Формационный тип	Среднее содержание, г/т		Th/U
	уран	торий	
Скарнированные порфиритоиды	6,8	9,4	1,5
Альбитизированные сиениты, порфириды, микро-сиениты	9,7	26,4	2,7
Кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты	40,9	61,5	1,5
Пропилиты, развитые по средне-основным эффузивам	10,5	6,7	0,64
Кварц-гидрослюдистые метасоматиты, развитые по средне-основным эффузивам	12,3	14,3	1,2
Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по дайкам диабазовых порфиритов	13,5	4,7	0,4
Кварц-альбит-гематитовые метасоматиты, развитые по щелочным эффузивам	126,4	17,5	0,1

тей 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.

Лейкоксен из кварц-серицит-пиритовых метасоматитов концентрирует в себе до 4,7% урана и 7,1% тория. Содержание элементов в нем соответственно составляет 14,3 и 4,0 г/т.

Распределение урана в пирите и лейкоксене, по данным трековой радиографии, равномерно и характеризуется высокой плотностью (рис. 3.8). Это позволяет предполагать, что концентрация урана в пирите происходила одновременно с его образованием.

В кварц-серицит-пиритовых метасоматитах доля «подвижного» урана увеличивается в 1,5-2 раза по сравнению с неизменными породами. Количество выщелоченного четырехвалентного урана составляет 10,6-37,4% от всего извлеченного металла.

Расчет и анализ корреляционных связей между содержаниями элемен-

Таблица 3.14

Содержание урана и тория в минералах гидротермально измененных пород

Порода, минерал	Содержание, г/т		Доля, приходящаяся на минерал, %	
	уран	торий	уран	торий
Пропилитизированный андезито- базальтовый порфирит				
Альбит	0,9 (4)	6,0	3,7	10,0
Хлорит	5,8 (9)	23,4	22,2	37,5
Эпидот	50 (5)	5,8	9,3	4,8
Актинолит	2,3 (2)	–	1,3	–
Пирит	8,0 (2)	1,6	11,0	0,8
Рутил	19,5	–	7,5	–
Кварц-гидрослюдистые метасоматиты, развитые по фельзит-порфиру				
Альбит	2,7 (7)	3,0 (2)	8,9	4,0
Кварц	0,9 (9)	10,3 (2)	3,0	14,6
Диккит-каолинит	2,3 (8)	14,0 (2)	5,7	16,8
Хлорит	15,3 (4)	19,4 (2)	17,4	9,0
Кальцит	0,4 (5)	1,5 (2)	0,2	0,3
Доломит	0,7 (3)	1,4 (2)	0,2	0,2
Анкерит	0,4 (4)	1,5 (2)	0,3	0,4
Пирит	1,1 (4)	0,7 (3)	1,0	0,3
Рутил-апатит-анатаз	24,8 (2)	–	2,0-4,0	–
Гематит	15,9 (4)	–	9,0	–
Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по диабазовым порфиритам				
Внешняя зона				
Хлорит	21,3 (3)	12,4	38,4	52,0
Альбит	26,8 (3)	3,0	32,2	7,0
Серицит	4,6 (4)	1,5	4,6	3,0
Кварц	3,3 (6)	2,0	1,3	1,0
Внутренняя зона				
Серицит	5,2 (2)	3,4	6,1	21,4
Пирит	63,5 (2)	8,0	63,7	43,6
Кварц	7,5 (2)	2,8	5,0	10,2
Кварц-альбит-гематитовые мета соматиты				
Внешняя зона				
Альбит	5,6 (2)	6,1	13,1	6,0
Хлорит	13,2'	14,0	38,4	22,0
Анкерит	0,9 (2)	1,4 (2)	0,6	0,5
Кальцит	4,2 (2)	2,5	4,0	0,8
Гематит	7,0	6,0	6,4	3,0
Апатит – f-анатаз	14,2	–	12,9	–
Внутренняя зона				
Кварц	7,1 (4)	3,5	30,4	16,2
Альбит	6,0 (6)	4,2	21,8	16,2
Гематит	7,2 (2)	6,0	13,0	14,7
Анкерит	0,6 (3)	3,0 (2)	1,5	11,8
Апатит + анатаз	10,0	–	1,5	–

Примечание: в скобках указано количество анализов.

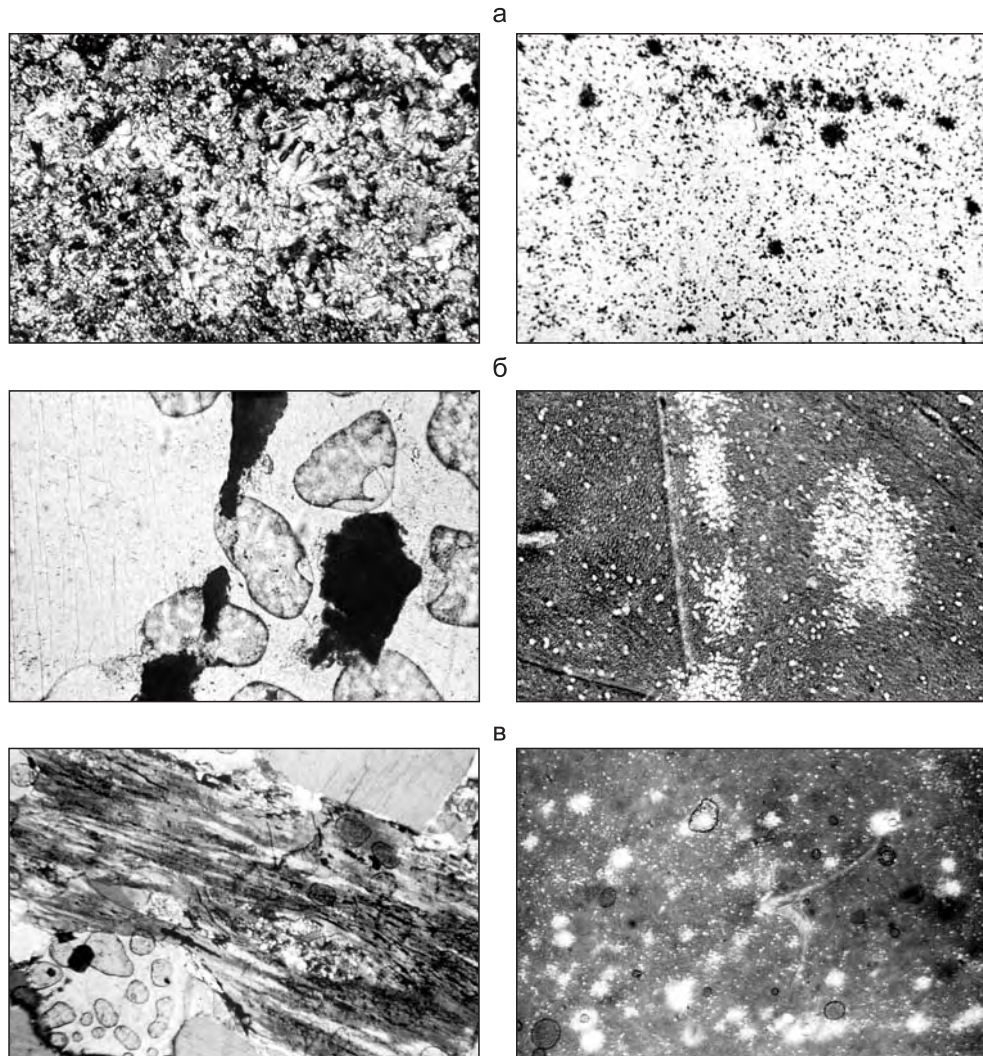


Рис. 3.8. Распределение урана в березитах.

Слева – шлиф, справа – детектор-лавсан.

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

тов в метасоматитах показывает, что уран и торий входят в различные ассоциации элементов, между отдельными элементами в которых отмечаются отрицательные корреляционные связи. Уран образует ассоциацию с молибденом, мышьяком, цинком, свинцом, серебром. Торий входит в единую ассоциацию с оловом и бериллием. Между содержаниями элементов первой (молибден, цинк, свинец, серебро) и второй (торий, бериллий) ассоциаций отмечаются отрицательные корреляционные связи.

Геохимия радиоактивных элементов

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 минералах-концентраторах или собственных минералах. Радиоактивные элементы, приносимые 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 металла в форме собственных минеральных образований или изоморфной примеси по сравнению с неизменными породами, в которых часто преобладает рассеянная форма урана.

Проявление железо-магний-кальциевого метасоматоза под воздействием слабощелочных – близнейтральных растворов приводит к формированию пропилитов различных температурных ступеней образования, а также разнообразных скарнов. Все эти метасоматиты в вещественном отношении характеризуются преобладанием в минеральных парагенезисах таких минералов, как эподиты, хлориты, амфиболы, пироксены, гранаты и т. п. К этой же группе метасоматитов в качестве особой подгруппы могут быть отнесены проявления более сложных минеральных парагенезисов, включающих, кроме перечисленных минералов, щелочные полевые шпаты или щелочные темноцветные минералы. По мнению Е.В. Плющева (1978), радиогеохимические особенности метасоматитов обеих подгрупп сходные.

Сведения по радиоактивности **скарнов** достаточно многообразны. Эти данные свидетельствуют о весьма широком диапазоне 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, ~ 40% из них имеют отношение Th/U < 1. Лишь для единичных скарнов характерна смешанная и ториевая природа радиоактивности.

В то же время, опубликованные сведения о радиоактивности скарнов противоречивы. Так, Е.В. Плющев с соавторами (1978) отмечают, что имеющиеся данные свидетельствуют о низкой радиоактивности скарнов и что только в единичных, пока еще не совсем понятных, случаях фиксируются повышенные концентрации урана и тория в минералах скарнов. Однако в литературе имеются указания и на то, что уран накапливается в приконтактовых зонах магматических тел, которые играют роль геохимического барьера. Некоторые исследователи приводят данные о том, что процесс скарнообразова-

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

ния сопровождается привнесом урана и выносом тория по отношению к контактирующим породам.

Изучение распределения радиоактивных элементов в зонах скарнирования по частным разрезам показывает, что во всех случаях концентрация урана в скарнах значительно выше, чем в известняках. Концентрация же тория в одних случаях равна или даже несколько меньше таковой в известняках, в других случаях его содержание несколько выше. По отношению к интрузивной породе уровень накопления элементов в скарнах варьирует значительно. Иногда содержание микрокомпонентов постепенно уменьшается от интрузива к зоне скарнирования, однако такая тенденция наиболее характерна для тория. Уран же чаще всего характеризуется привнесом в зону интенсивного скарнирования. Анализ усредненных значений концентраций радиоактивных элементов по разным зонам скарнирования это убедительно подтверждает (табл. 3.15).

Таблица 3.15

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

зоны	Порода, зона	Содержание, г/т		Th/U
		Уран	Торий	
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

Примечание: в скобках указано количество анализов.

Изучение особенностей распределения урана методом осколковой радиографии позволило детальнее проследить его поведение при скарнообразовании. Установлено, что формирование волластонитовых и пироксеновых скарнов сопровождается выносом урана. Главными минералами-носителями урана в этих породах являются реликтовые акцессории (апатит, сфен); кроме того, фиксируются микровключения собственных минералов урана. При замещении пироксена актинолитом концентрация урана в породе увеличивается в 5-6 раз. Однако и здесь главным минералом-концентратором урана выступает также сфен, но второй генерации, образующейся после пироксена.

Геохимия радиоактивных элементов

При образовании гранатовых, гранат-эпидотовых скарнов наблюдается увеличение концентрации урана. Уран в этих породах локализуется главным образом в гранатах, реже он фиксируется в сфене, ортите и в виде недиагностируемых микровключений собственных минералов. Наибольший привнос урана устанавливается при формировании гранат-везувиановых скарнов. Содержание урана в этих образованиях в 10 раз превышает концентрации элемента в интрузивных породах. Основными минералами-концентраторами металла являются везувиан либо редко встречающиеся акцессорные ортит, сфен и апатит (табл. 3.16). В некоторых скарновых телах повышенные содержания радиоактивных элементов установлены в эпидоте.

Наиболее благоприятны для накопления урана в скарнах условия флюидно-водных фаз метасоматоза (по П.П. Пилипенко, 1939), температура которых ниже 500°C. Начальным этапом накопления урана в скарнах следует считать момент формирования эпидота и везувиана. В этих же минералах происходит накопление редкоземельных элементов. На более поздних этапах уран образует собственные минералы. Анализ корреляционных связей содержащих химических элементов в скарнах показывает, что уран и торий входят в единую геохимическую ассоциацию с лантаном, германием, бериллием. Кроме того, для тория характерны устойчивые положительные корреляционные связи с барием, цинком, цирконием, литием, ванадием, висмутом и свинцом, а для урана – с оловом.

В общем случае среди скарновых образований можно выделить две группы продуктивных скарнов. Первая группа (медно-молибден-вольфрамовые, 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.

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.

Имеющийся в нашем распоряжении фактический материал по террито-

Таблица 3.16

**Уровни накопления радиоактивных элементов в минералах скарнов
(по Л.П. Рихванову, 2002)**

Минерал	Золоторудные скарны			Медно-молибденовые скарны		
	U	Th	Th/U	U	Th	Th/U
Гранаты	$\frac{0,86}{<0,10-1,24}^{(13)}$	$\frac{3,38}{1,3-13}^{(13)}$	3,9	$\frac{5,1}{0,3-18,7}^{(4)}$	$\frac{1}{1}^{(4)}$	0,2
Эпидот	$\frac{0,6}{0,5-0,8}^{(12)}$	$\frac{3,4}{2,2-4,5}^{(12)}$	6,7	$\frac{24,4}{5,5-50}^{(14)}$	$\frac{3,3}{3-4}^{(5)}$	0,1
Пирит	$\frac{0,2}{0,1-0,6}^{(13)}$	$\frac{3}{1-5}^{(13)}$	15	$\frac{0,1}{0,1}^{(4)}$	$\frac{1,2}{1,2}^{(1)}$	12
Пироксены	$\frac{2,5}{0,1-10,6}^{(16)}$	$\frac{5,8}{1,5-20,0}^{(16)}$	2,3	$\frac{1,3}{0,1-2,7}^{(13)}$	$\frac{1}{1}^{(13)}$	0,8
Кварц	$\frac{0,6}{0,6-0,7}^{(12)}$	$\frac{2,8}{1,0-4,5}^{(12)}$	4,7	$\frac{0,1}{0,1-0,2}^{(11)}$	$\frac{1}{1}^{(11)}$	10
Амфибол	$\frac{3,8}{0,1-32,8}^{(13)}$	$\frac{7,8}{1-18}^{(13)}$	2,0	$\frac{0,8}{0,1-2,2}^{(12)}$	$\frac{1}{1}^{(12)}$	1,2
Кальцит	$\frac{2,76}{0,55-19}^{(2)}$	$\frac{1,15}{1-1,3}^{(2)}$	0,4	$\frac{0,20}{0,1-0,8}^{(13)}$	$\frac{1}{1}^{(13)}$	5
Магнетит	$\frac{0,2}{0,1-0,3}^{(3)}$	$\frac{1}{1}^{(2)}$	5	$\frac{6,2}{6,2}^{(1)}$	$\frac{1}{1}^{(1)}$	0,2
Молибденит	–	–	–	$\frac{3,7}{1,5-8,1}^{(14)}$	$\frac{1}{1}^{(14)}$	0,3
Халькопирит	–	–	–	$\frac{0,5}{0,5}^{(12)}$	$\frac{1}{1}^{(12)}$	2
Волластонит	–	–	–	$\frac{1,3}{0,1-2,7}^{(3)}$	$\frac{0,1}{0,1}^{(3)}$	0,1
Ортит	–	–	–	200	–	–
Апатит	–	–	–	20	–	–
Сфен	–	–	–	10	–	–
Везувиан	–	–	–	53	–	–

Примечание: в числителе – среднее содержание, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание; в скобках – количество анализов; прочерк – нет данных.

Геохимия радиоактивных элементов

рии Алтае-Саянской складчатой области свидетельствует о том, что процесс пропилитизации сопровождается накоплением урана и тория (Рихванов, 2002). При этом привнос тория менее существен, в результате чего торий-урановое отношение в пропилитах ниже, чем в исходных породах.

Изучение распределения U в неизмененных и пропилитизированных разностях андезито-базальтовых порфиритов проводилось методом f-радиографии. Установлено, что 70-80% урана в неизмененных породах находится в основной массе. На порфиновые выделения плагиоклаза приходится 2-8% металла, на разложенные темноцветы – 10-12%. Около 5% урана заключено в акцессорных рудных минералах. Уран в основной массе распределен весьма равномерно, и лишь единичные его скопления отмечаются над зернами титаномагнетита.

В интенсивно пропилитизированных породах содержание урана возрастает в 6,5 раза, а тория в 3,8 раза. При этом на реликты исходной породы приходится 10-12% урана, а на вновь образованные минералы – 50-60%. Остальная масса элемента приурочена к межзерновому пространству и микротрещинам.

Основными новообразованными минералами-концентраторами урана в пропилитах (табл. 3.14) являются хлорит, эпидот и пирит, на долю которых приходится 42,5% содержащегося в породе урана. Торий концентрируется в основном в апатите и хлорите (47,5% от общего его содержания). В породообразующих минералах уран находится в форме рассеяния, распределение его в хлорите и эпидоте резко неравномерно.

Анализ поведения радиоактивных элементов в ряду последовательно образующихся минералов пропилитов показывает, что их поведение согласуется с изменением кислотности – щелочности растворов от начала пропилитизации (образование хлорита) к заключительному этапу (формирование пирита). Так, в начальный более щелочной этап (при преобладании натрия над калием) происходит накопление урана и тория. Повышение кислотности растворов с сохранением отношения натрия к калию (формирование альбита) не приводит к накоплению элементов. Дальнейшее повышение кислотности, а также возрастание активности калия сопровождается накоплением урана в эпидоте и пирите, тогда как торий обнаруживает обратную тенденцию.

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.

Исследование корреляционных связей содержаний элементов в пропилитах показывает, что уран и торий образуют единую ассоциацию со стронцием и фосфором. Для урана характерна также положительная корреляционная связь с серебром, а для тория – с оловом и бериллием. В пропилитах отмечается отрицательная корреляционная связь тория с молибденом, который, в свою очередь, имеет положительную связь с цинком, галлием и мышьяком.

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

Проявления щелочного метасоматоза выражено в формировании щелочных кварц-альбит-микроклиновых метасоматитов, альбититов и эйситов.

В ходе щелочного натрового метасоматоза формируются разнообразные **альбититы**, в которых преобладающий альбит ассоциирует в различных диапазонах Р и Т с характерными темноцветными минералами (с хлоритом или актинолитом или щелочными амфиболами и пироксенами). Накопление урана и тория при формировании альбититов отмечалось многими исследователями (Плющев, 1972, Grimhall, 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.

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 (табл. 3.13). 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.

Для ранних продуктов щелочного калийнатрового метасоматоза характерно накопление как урана, так и тория. При этом величина торий-уранового отношения несколько выше, чем у исходных пород. Начало формирования

Геохимия радиоактивных элементов

продуктов кислотной стадии метасоматоза сопровождается понижением содержания урана и тория по сравнению с исходными породами.

В позднещелочной стадии калийнатрового метасоматоза, представленной кварц-микроклиновыми, рибекит-амазонитовыми, кварц-альбитовыми и альбитовыми метасоматитами, наблюдается устойчивая тенденция к увеличению содержания урана, тогда как концентрация тория сохраняется на уровне его накопления в продуктах кислотной стадии.

На заключительных стадиях постмагматического процесса имеет место еще более контрастное разделение урана и тория. При этом не только изменяется концентрация урана, но и увеличивается количество легкоподвижного металла.

Максимальное накопление РАЭ отмечается в фергусоните, монаците, цирконе, т.е. в тех минералах, в которых возможен широкий изоморфизм урана, тория, циркония и редких земель. Обращает на себя внимание сравнительно низкая концентрация элементов в ортите. Торий-урановое отношение в этих минералах-концентраторах колеблется от 0,06 в фергусоните до 30 в монаците. Повышенные концентрации РАЭ отмечаются в пирите.

Изучение особенностей распределения урана методом f-радиографии показало, что в цирконе и фергусоните элемент находится в виде изоморфной примеси и накапливается в процессе роста этих минералов. В пирите уран преимущественно распределяется на гранях кристаллов и, по-видимому, концентрируется в процессе сорбции (рис. 3.9).

В микроклине, рибеките, содержащих большое количество урана, последний находится в виде микровключений собственных минералов, от которых на микрорадиографии образуются многолучевые звезды (рис. 3.10).

Выщелачивание урана по методике Л.В. Таусона (1961) из метасоматитов показало, что от 74 до 100% металла находится в легкоподвижной форме и преимущественно в шестивалентном состоянии, в то время как в неизме-

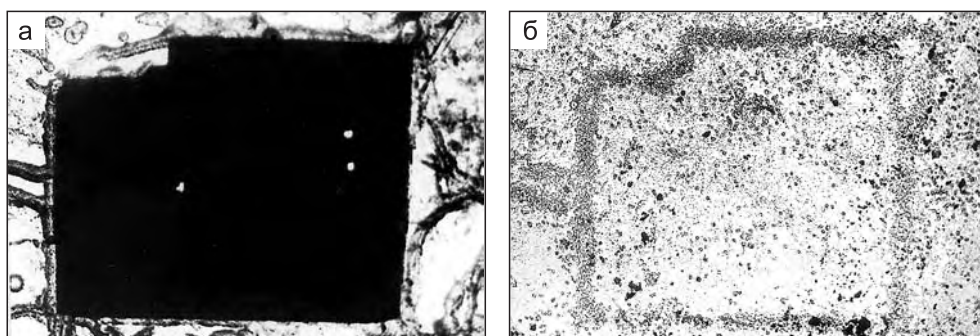


Рис. 3.9. Приуроченность урана к граням пирита из кварц-полевошпатовых метасоматитов (квальмитов). Вокруг кристалла пирита сформировалась кайма гидрослюдистого минерала.

а – шлиф, б – детектор-лавсан. Николи \times увел. 25.

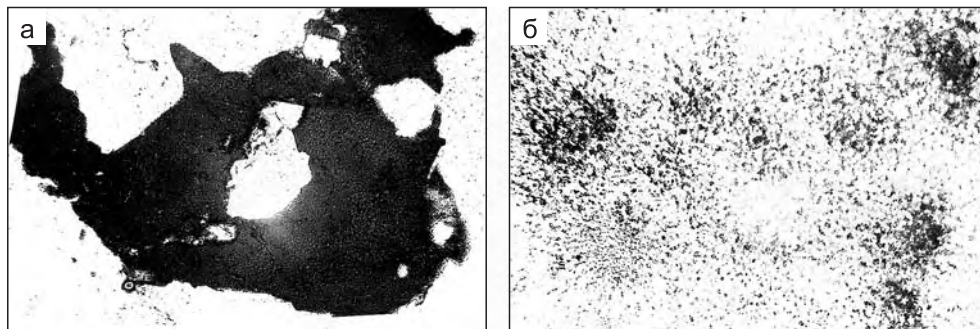


Рис. 3.10. Распределение урана в кварц-полевошпатовых метасоматитах (квальмитов). Приуроченность урана к рибекиту.

а – шлиф, б – детектор-лавсан. Светлое-amazonit. Николи \times увел. 25.

ненных породах доля «подвижного» урана составляет 13-30%.

Анализ корреляционных связей содержаний элементов в кварц-альбит-микроклиновых метасоматитах показывает, что уран и торий образуют единую ассоциацию со свинцом и германием. Кроме того, для урана характерна устойчивая положительная корреляционная связь с цирконием, фосфором, молибденом, серебром и мышьяком, а для тория – с оловом. В отдельную ассоциацию в метасоматитах выделяются кобальт, никель, ванадий и литий, причем для элементов этой ассоциации характерны многочисленные отрицательные корреляционные связи с ураном, германием, цирконием, фосфором, серебром и молибденом.

Изменение силы корреляционных связей между ураном и торием указывает на разделение на поздних этапах развития гидротермальных систем геохимически родственных радиоэлементов, на что неоднократно обращал внимание В.И. Вернадский (1954).

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

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 (табл. 3.13). 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. 3.11).

На долю порообразующих минералов приходится значительную часть

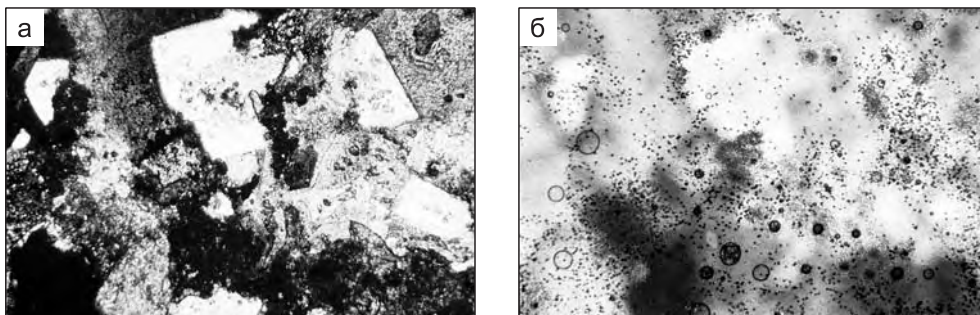


Рис. 3.11. Распределение урана в кварц-альбит-гематитовых метасоматитах.

а – шлиф, б – детектор-лавсан. Светлое-кварц. Николи \times увел. 45.

всего урана и тория породы (табл. 3.14), 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.

Кварц в данных метасоматитах представлен криптористаллической разновидностью и максимальное его количество наблюдается во внутренней зоне, где он является основным минералом-концентратором. Анализ пространственного распределения урана по данным трековой радиографии позволяет предполагать, что для кварца устанавливается такой же механизм фиксации урана, который описан выше для альбита, т.е. повышенная концентрация в нем элемента обусловлена наличием восстановителя в форме гематита. В кварце, который не содержит значительных количеств гематита, уран распределяется по границам зерен.

Выщелачивание «подвижного» урана из кварц-альбит-гематитовых метасоматитов показало, что 50-65% урана породы легко выщелачивается. При этом основная часть металла извлекается без дополнительного окисления четырехвалентных ионов.

В минералах, составляющих последовательный ряд, в начальную более щелочную стадию, при преобладании активности калия над натрием, наблюдается накопление урана и тория. Затем, по мере нейтрализации растворов и повышения активности натрия, снижается уровень накопления радиоэлементов. Дальнейшее падение температуры и повышение кислотности сопровождаются значительной концентрацией урана и менее значительным накоплением тория.

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

Анализом корреляционных связей содержаний элементов в данных метасоматитах установлено, что уран и торий, как правило, входят в разные ассоциации элементов. Для урана характерны положительные корреляционные связи с молибденом, свинцом, медью, мышьяком, никелем, а для тория – с цирконием, ниобием, бериллием, титаном. Между ураном и торием величина корреляционной связи близка к нулю, а в ряде случаев является отрицательной.

Исследования показали, что среди всего многообразия метасоматических формаций выделяются радиогеохимически специализированные. К ним относятся грейзены, кварц-полевошпатовые, кварц-серицит-пиритовые (березиты), кварц-альбит-гематитовые (эйситы) метасоматиты и локально развитые аргиллизиты.

Первые три типа метасоматических образований являются вмещением 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.

Главными этапами формирования радиогеохимически специализированных метасоматических формаций (рядов), отвечающих прежде всего за эпигенетическое перераспределение и накопление урана, являются эпохи тектономагматической активизации.

Процессы метасоматического преобразования пород, приводящие к существенному перераспределению и накоплению урана, формируют специфический радиогеохимический облик регионов, выражающийся в наличии линейных радиогеохимических зон. Эти зоны имеют резко дифференцированные радиогеохимические поля с существенным привносом урана, для которого нередко характерно избыточно контрастное распределение.

Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермально-метасоматического процесса представлена на рис. 3.12.

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

При последующем понижении температуры гидротермального минера-

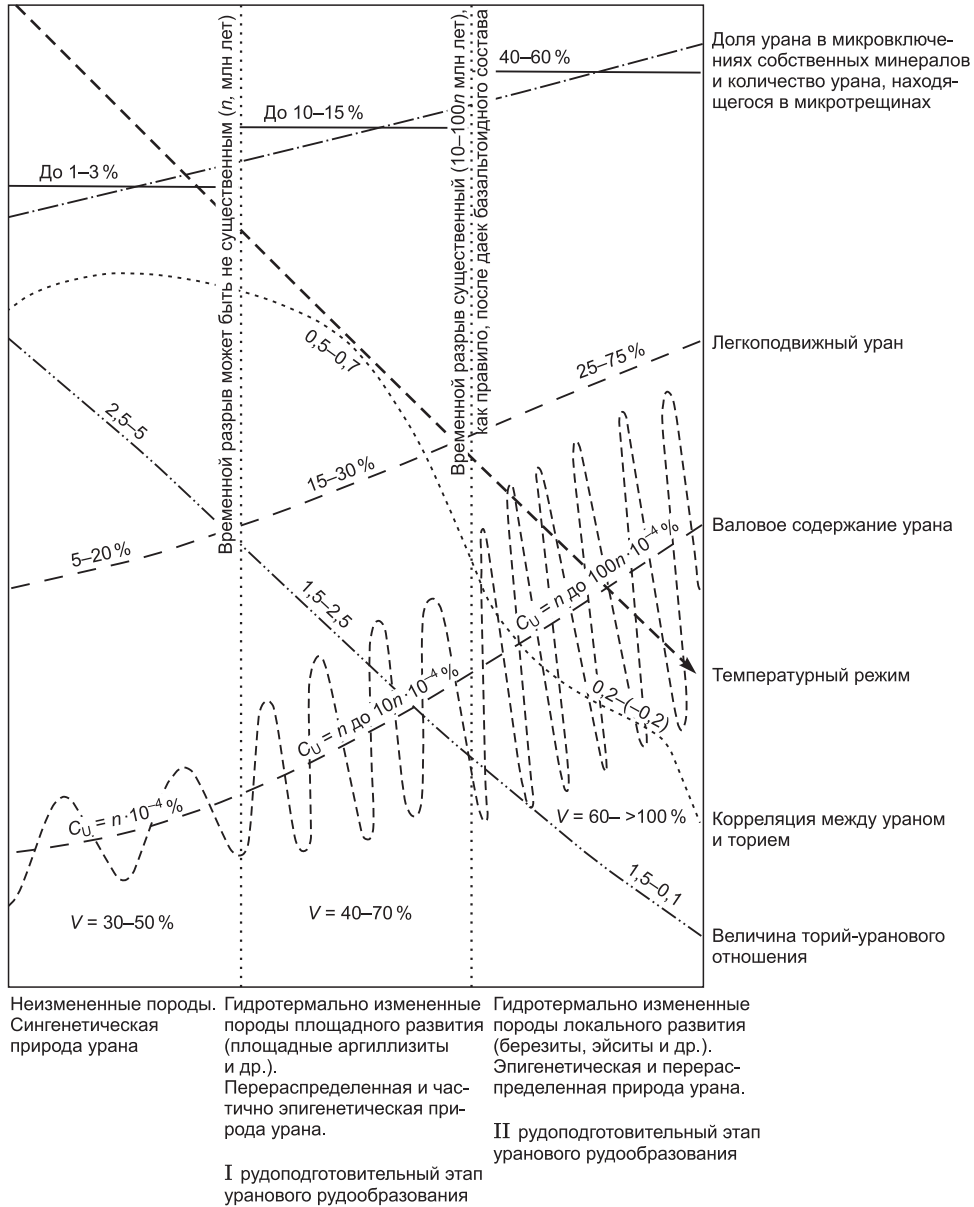


Рис. 3.12. Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермального процесса. (по Л.П. Рихванову, 2002).

V – коэффициент вариации.

лообразования 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 торий-уранового отношения является четким индикатором изменения температуры и кислотности-щелочности среды, и она имеет тенденцию к снижению.

Процессы метасоматической переработки существенно изменяют форму нахождения рудообразующих элементов. Из форм равномерного рассеяния уран переходит в формы микровключений собственных минералов, концентрируется в микротрещинах. Гидротермальные процессы, формирующие ранние продукты метасоматоза (регионально развитые аргиллизиты, пропилиты и др.), являются рудоподготовительными. Происходит автолизия минералов и минеральных агрегатов от урана, перегруппировка и существенное перераспределение с образованием субфоновых концентраций, фиксируемых при радиогеохимических исследованиях. При этом наблюдается существенное увеличение содержания легковывелачиваемого металла. Метасоматические процессы следует рассматривать как рудоподготовительные этапы формирования урановых месторождений, особенно в тех случаях, когда гидротермальному преобразованию подвергаются специализированные радиогеохимические формации (гранит-липаритовая, базальт-андезит-дацит-липаритовая и др.) в областях континентального рифтогенеза. Основную роль данные процессы играли в зонах развивающихся глубинных структур и в пределах вулканотектонических образований.

Важно подчеркнуть и другой общий вывод проведенного рассмотрения. Ведущими факторами, определяющими миграционную способность урана и тория, являются кислотность – щелочность гидротермального раствора, а не термодинамические параметры. Это не значит, что последние не влияют на радиогеохимические особенности метасоматитов и на характер процессов рудоконцентрации, но в геохимическом плане данная тенденция является наиболее общей.

3.4.2. Формы переноса урана и тория в гидротермальных растворах

Формы переноса урана. Возможные формы переноса урана в гидротермальных растворах исследовались многими авторами. Наиболее глубокие обобщения сделаны В.Л. Барсуковым и Г.Б. Наумовым.

Возможность переноса урана в тех или иных формах определяется химическими особенностями его поведения в растворах, реальных для природ-

ных условий. Рассматривая механизмы переноса уран в гидротермальных растворах Г.Б. Наумов (1975) отметил, что в настоящее время нет прямых данных о составе растворов, транспортирующих уран совместно с Th, TR и Zr в условиях высоких температур. Для низко-среднетемпературных условий имеются как прямые определения состава газовой-жидких включений, так и достаточно точные термодинамические расчеты условий равновесия минеральных фаз в конкретных параметрах давления и температур. Суммируя эти данные, установили, что наиболее характерным компонентом растворов является CO_2 . CO_2 обнаруживается в газовой-жидких включениях настуронов, образовавшихся в различных ассоциациях, в том числе лишенных карбонатов в составе жильного выполнения. В минералах, непосредственно предшествовавших отложению настурона, в том числе кварце, содержание CO_2 еще выше. Высокая углекислотность хотя и характерна для ураноносных растворов, все же не является из специфичной чертой. Такие же и еще более высокие содержания CO_2 установлены в растворах, формировавших кварц-касситеритовые, кварц-вольфрамитовые, сидеритовые и другие типы гидротермальных жил.

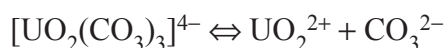
Низкое значение произведения растворимости гидроокиси четырехвалентного урана (10^{-52}) говорит о том, что уже в слабощелочной, а тем более в нейтральной и щелочной среде концентрация ионов U^{4+} ничтожно мала (10^{-10} г/л при pH = 4 и 10^{-22} г/л при pH = 7). Возможные изменения константы гидролиза при повышении температуры на 100–200° не приведут к существенным повышениям указанных величин. Поскольку гидротермальные ураноносные растворы не могли быть сильно кислыми, уран не мог в них транспортироваться в виде иона U^{4+} , равно как и в виде соединений, легко диссоциирующих в водных растворах с образованием иона U^{4+} (Барсуков и др., 1963).

Гидролиз шестивалентного урана (уранил-иона) не вносит столь строгих ограничений, и концентрация урана даже в слабощелочной среде может достигать ощутимых значений ($3,2 \times 10^{-5}$ г/л при pH = 8). Повышение температуры увеличивает (хотя и незначительно) растворимость гидроокиси уранила. Однако при наличии в растворе незначительных количеств слабых восстановителей уранил-ион легко восстанавливается и выпадает в осадок в виде гидрата окиси U^{4+} . Потенциал системы $\text{UO}_2^{2+} + 2e = \text{UO}_2$ (тв) равен + 0,22 в. Окислительно-восстановительный потенциал природных вод, лишенных кислорода, обычно колеблется от + 0,20 до 0,00 в, а вод, содержащих следы сероводорода, ниже – 0,03 в. Нет никаких оснований считать, что ураноносные гидротермы обладали высоким окислительным потенциалом, а потому концентрация в них иона уранила (или гидроксоуранила) не могла быть достаточно большой (Барсуков и др., 1963).

По-иному ведут себя комплексные ионы уранила. Сравнение даже краткой физико-химической характеристики ураноносных гидротерм и особенно-

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

стей поведения комплексных анионов показывает, что наиболее реальной формой переноса урана могут быть уранил-карбонатные ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. 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



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 $[\text{F}^-] \leq [\text{CO}_3^{2-}]$ существенно не влияет на форму нахождения урана и только при условии $[\text{F}^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$ 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.

Значение уранил-силикатных комплексных ионов для гидротермальных процессов ограничено различием в гидролизе урана и кремнезема. В пределах температур уранового гидротермального процесса, видимо, трудно ожидать заметного влияния силикатных комплексных ионов урана. Об этом же

Геохимия радиоактивных элементов

говорит и тот факт, что при наложении окварцевания на уже сформированные ураноносные жилы, настуран обычно является одним из самых устойчивых минералов.

Карбонатные комплексы четырехвалентного урана не обладают достаточной прочностью, чтобы обеспечить заметную транспортировку урана – они быстро разрушаются при нагревании, заключенный в них уран легко окисляется рядом довольно слабых окислителей (например, Fe_2O_3).

Кроме комплексных ионов с одним типом адденда, в сложных по составу растворах могут образоваться смешанные комплексные ионы, например, фторкарбонатные или сульфаткарбонатные.

Формы переноса тория

В послемагматических щелочных растворах, насыщенных вышеупомянутыми компонентами, Th может мигрировать в виде комплексных соединений, главными из которых являются карбонатные комплексы типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n]^{-(2n-4)}$, сульфатные комплексы типа $[\text{Th}(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-4)}$, галоидные комплексы типа $[\text{Th}(\text{F}, \text{Cl})_n]^{-(n-4)}$, или $[\text{Th}(\text{CO}_a)_k(\text{F}, \text{Cl})_m(\text{OH})_n(\text{HS})_p]^{-2k+m+n+p-4}$. Не менее широкое распространение могут иметь аквакомплексы типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_m(\text{OH})_n \times (\text{H}_2\text{O})_q]^{-(2m+n-4)}$ или $[\text{Th}(\text{F}, \text{Cl})_n(\text{H}_2\text{O})_g]^{-(n-4)}$, 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 $[\text{ThF}]^{+3}$, $[\text{ThF}_2]^{+2}$, $[\text{ThF}_3]^{+}$, которые, соединяясь с аналогичными комплексами анионного типа $[\text{FeF}_n]^{-(n-3)}$, $[\text{AlF}_n]^{-(n-3)}$, дают достаточно устойчивые и подвижные в этих условиях соединения ThFeF_7 , ThAlF_7 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 $(\text{Me}^{+3}\text{F})(\text{ThF}_6)$. 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 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 $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n]^{-(2n-4)}$, $[\text{Th}(\text{FCl})_n]^{-(n-4)}$, которые, как показали экс-

периментальные 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.

3.5. Радиогеохимия метаморфических процессов

Термином «метаморфизм» обозначают разнообразные эндогенные процессы, с которыми связаны те или иные изменения в структуре, минеральном и химическом составе горных пород в условиях, отличающихся от их первоначального образования (Геологический словарь, 1978).

Главными факторами метаморфизма является температура, давление, состав и химическая активность растворов или флюидов. Метаморфические преобразования заключаются в распаде первоначальных минералов, в молекулярной перегруппировке и образовании новых, более устойчивых ассоциаций минеральных видов, т.е. сводятся к частичной или полной перекристаллизации пород с образованием новых структур и, в большинстве случаев, новых минералов.

Метаморфические процессы весьма многообразны по форме проявления и характеру преобразования пород. Они классифицируются с учетом отдельных факторов: термодинамических, физико-химических и геологических условий. Главными типами метаморфизма являются:

региональный метаморфизм, в том числе ультраметаморфизм,
контактовый метаморфизм,
динамометаморфизм.

Региональный метаморфизм представляет собой совокупность метаморфических изменений горных пород, вызываемых односторонним и гидростатическим давлением и температурой. Они проявляются на больших пространствах в связи с формированием подвижных поясов земной коры и находятся вне зависимости от магм. На больших глубинах действие одностороннего давления постепенно затухает, а гидростатического – все возрастает. Растет и температура вплоть до проявления ультраметаморфизма и палингенеза. При региональном метаморфизме образуются метаморфические и кристаллические сланцы и гнейсы. Выделяют различные фации регионального метаморфизма: зеленосланцевую, эпидот-амфиболитовую, амфиболитовую, гранулитовую, глаукофановых сланцев и эклогитовую.

Ультраметаморфизм выделяется как крайний случай регионального метаморфизма. С ультраметаморфизмом связаны такие явления как гранитизация, мигматизация, анатексис, палингенез и реоморфизм.

Контактовый метаморфизм – различные изменения вмещающих по-

Геохимия радиоактивных элементов

род, обусловленные тепловым и химическим воздействием интрузивных магматических масс. Представляет собой почти изохимическое преобразование пород под влиянием высоких температур вблизи интрузивных тел, происходящее обычно в статических условиях. Интенсивность контактового метаморфизма, характер вызванного им преобразования горных пород зависят от первоначального состава пород, удаленности их от контакта, глубинности процесса, размеров, формы и характера контактов интрузивного тела, состава слагающих его пород, участия в метаморфизме летучих веществ и растворов. Степень преобразования пород убывает в направлении удаления от контакта с интрузией. Типичными продуктами контактового метаморфизма являются различные роговики. Выделяют фации контактового метаморфизма: альбит-эпидот-роговиковую, роговообманково-роговиковую, пироксен-роговиковую и санидинитовую.

Динамометаморфизм – структурное и, в меньшей степени, минеральное преобразование горных пород под воздействием тектонических сил без участия магмы. Основными факторами динамометаморфизма являются гидростатическое давление и одностороннее давление (стресс). В зависимости от величины и соотношения гидростатического и одностороннего давлений динамометаморфизм либо проявляется в частичной или полной перекристаллизации горных пород без нарушения их сплошности, либо приводит к разрушению, раздроблению пород. Продуктами такого метаморфизма являются катаклазиты, милониты и различные сланцы.

Особым типом динамометаморфизма является ударный метаморфизм – изменения в горных породах и минералах, обусловленные прохождением мощной ударной волны. Единственным известным природным процессом, при котором проявляется ударный метаморфизм, является падение крупных метеоритов. Его особенности: мгновенность проявления, высокие пиковые давления (от 10-100 кбар до Мбар), высокие остаточные температуры (свыше 1500°C) и кинетические реакции преобразования вещества. При ударном метаморфизме возникают высокобарические фазы ряда соединений (коэсит, стишовит, алмаз, рингвудит), происходит дробление минералов, разрушение их кристаллических решеток (появление диаплектовых минералов и стекол).

3.5.1. Содержание радиоактивных элементов в метаморфических породах

Несмотря на довольно большой объем аналитических данных, оценка содержания урана и тория в метаморфических породах представляет довольно сложную задачу, так как их радиоактивность зависит не только от состава и геохимических особенностей первично-осадочных и магматических пород, но также от степени их метаморфизма и метасоматической проработки.

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

В общем случае содержание радиоактивных элементов в метаморфических породах зависит от двух основных факторов: от их концентрации в исходных породах и от степени преобразования этих пород в условиях метаморфизма. Наиболее обогащены радиоактивными элементами породы развивающиеся по углеродистым, углеродисто-глинистым и другим породам, обогащенным органическим веществом и фосфором, по кислым и щелочным магматическим породам, а обеднены – развитые по карбонатным породам, базитам и ультрабазитам.

Средние оценки содержания урана и тория в метаморфических породах показывают, что они обеднены ураном по сравнению с исходными породами и сопоставимы с ними по содержанию тория (табл. 3.17).

Таблица 3.17

Среднее содержание урана и тория в метаморфических, осадочных и магматических породах (по Григорьеву, 2002)

Горные породы, слои	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Метапесчаники/пески, песчаники*	1,7/2,3	7,7/7,8	4,5/3,4
Парагнейсы, сланцы/глины, глинистые сланцы	2,3/4,5	9,2/10,0	4,0/2,2
Карбонатные породы/ карбонатные породы	0,7/2,1	1,7/2,4	2,4/1,1
Параметаморфиты/осадочные породы	2,2/3,4	8,7/7,7	4,0/2,3
Гранито-гнейсы/граниты	2,4/3,9	10,0/18,0	4,2/4,6
Метариолиты/кислые вулканиты	-/4,5	9,5/13,0	-/2,9
Метаандезиты/средние вулканиты	-/1,1	16/4,1	-/3,7
Матабазиты/базиты	0,9/0,8	3,9/3,2	4,3/4,0
Ортометаморфиты/магматические породы	2,1/3,2	9,5/14	4,5/4,4

Примечание: в числителе – метаморфические породы, в знаменателе – исходные осадочные или магматические породы; – нет данных.

Отчетливо проявлено возрастание торий-уранового отношения от исходных пород к метаморфизованным. Эта закономерность хорошо просматривается и на обобщенном графике содержания урана и тория в породах различных фаций метаморфизма (рис. 3.13).

Анализ литературных данных по содержанию урана и тория в различных геологических блоках материковой коры свидетельствует о снижении радиоактивности парапород на глубоких уровнях земной коры (Ермолаев, 1996). На Русской платформе среднее содержание урана в осадочном чехле составляет 2,6 г/т при содержании в метаморфическом фундаменте 1,9 г/т. Для Северо-Американской платформы аналогичные характеристики соответственно 3,6 и 2,2 г/т.

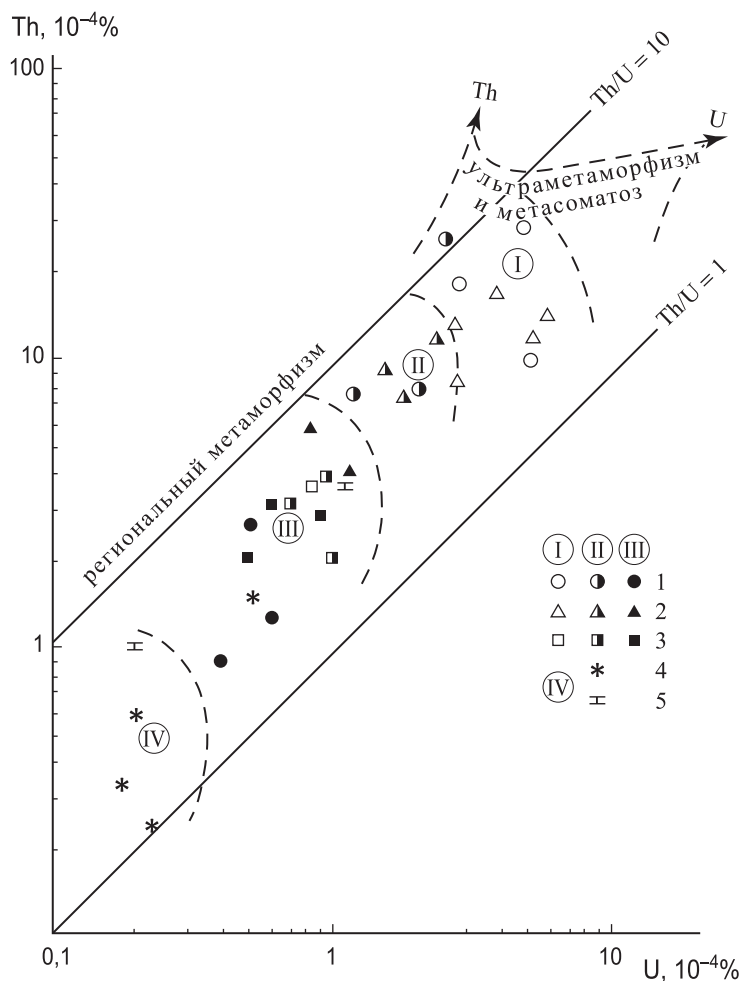


Рис. 3.13. Содержание урана и тория в метаморфических породах (по А.А. Смыслову, 1974).

Фации метаморфизма (цифры в кружках): I – зеленосланцевая и эпидот-амфиболитовая, II – амфиболитовая, III – гранулитовая, IV – эклогитовая.

Породы: 1 – гнейсы, 2 – кристаллические сланцы, 3 – амфиболиты, 4 – эклогиты, 5 – метаморфизованные карбонаты.

Данные по снижению радиоактивности осадочно-метаморфических пород с нарастанием интенсивности регионального метаморфизма хорошо согласуются с изотопными наблюдениями многих советских и зарубежных специалистов, выявивших систематические неувязки при определении изотопного геологического возраста пород уран – свинцовым методом. Древние формации еще более удревлены по возрастам, рассчитываемым из отношений $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. В то же время геохронологическая интерпретация хорошо увязывается по отношениям $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Такой парадокс объясняется направленной миграцией урана (и тория) при инертности радиогенных свин-

цов (Ермолаев, 1996).

Радиоактивные элементы перераспределяются из нижних оболочек земной коры в верхние, то есть из условий с более напряженными P-T параметрами в менее напряженные условия. Иначе говоря, в геологической эволюции земной коры возникает и функционирует направленный поток радионуклидов в верхние оболочки планеты.

3.5.2. Формы нахождения радиоактивных элементов в метаморфических породах

Формы нахождения радиоактивных элементов в метаморфических породах принципиально не отличаются от форм их нахождения в магматических и осадочных породах. По сравнению с отдельными типами осадочных и магматических пород в них уменьшается доля рассеянного урана и возрастает роль минеральных форм нахождения. Обусловлено это мобилизацией и выносом «подвижного» урана, составляющего основную часть рассеянного элемента, в условиях высоких градиентов давления и температур.

Сравнение данных радиографии и результатов выщелачивания урана из минералов и пород различных ступеней метаморфизма приводит к следующим выводам (Митропольский, 1985):

- В породообразующих минералах подавляющее количество урана находится в молекулярно рассеянной форме, по-видимому, в дефектах структур и по плоскости роста кристаллов. Такой уран легко извлекается из минералов слабыми растворителями.
- Молекулярно рассеянный уран присутствует и в акцессорных минералах, но в незначительном количестве.
- В основных концентраторах урана – эпидоте, ортите, сфене и цирконе – почти весь элемент входит изоморфно в кристаллическую решетку.
- В рудных неурановых минералах часть урана находится также в виде изоморфной примеси.
- Значительная доля урана, связанная в форме субмикроскопических включений, отмечается в эпидоте и биотите.

Формы нахождения тория в метаморфических породах недостаточно изучены. На присутствие его в изоморфной форме указывают высокие содержания элемента в ортите, сфене и цирконе и данные альфа-радиографии. Однако формы нахождения тория в его главных минералах-носителях – биотите, ставролите и других породообразующих минералах – не выяснены. Можно предполагать только молекулярную форму рассеяния в них или эндокриптное вхождение в кристаллическую решетку алюмосиликатов (Митропольский, 1985). Вероятно также вхождение тория в высокордиоактивные субмикроскопические включения, характерные для биотита.

3.5.3. Условия миграции и концентрирования урана и тория при метаморфизме

3.5.3.1. Уран и торий при региональном метаморфизме

Процессы прогрессивного метаморфизма горных пород обуславливают направленную миграцию урана и тория из термодинамических зон с высокими температурами и давлением в условия с менее напряженными физико-химическими параметрами.

В процессе регионального метаморфизма пород установлено отчетливое снижение концентрации как урана, так и тория. При этом содержание урана изменяется более контрастно, что приводит к возрастанию торий-уранового отношения (табл. 3.17). Согласно данным Я.Н. Белевцева и др., происходит последовательная потеря содержания урана в процессе регионального метаморфизма хемогенных и терригенных отложений от зеленосланцевой до гранулитовой фаций (табл. 3.18).

Таблица 3.18

Содержание урана в сланцах и парагнейсах украинского щита
(по Белевцеву, 1983), г/т

Осадки	Фации метаморфизма		
	зеленосланцевая	амфиболитовая	гранулитовая
Хемогенные	0,8	0,6	0,4
Терригенные	2,4	1,7	0,7

Эта же тенденция установлена для урана и в целом для всех типов метаморфических пород независимо от исходного субстрата (рис. 3.14).

В физико-химических условиях низкой и средней степеней регионального метаморфизма уменьшается средняя концентрация урана по сравнению с первичными породами. Заметного рассеяния тория в этом случае не наблюдается в отличие от фаций глубокого метаморфизма. Хорошей иллюстрацией этого служат данные К.Х. Хайера и Дж. Адамса по Балтийскому щиту (табл. 3.19).

Если при прогрессивном метаморфизме общий состав исходных пород остается почти неизменным, то в стадию ультраметаморфизма система становится открытой. На этом этапе в систему начинают поступать кремнекислота, щелочи, вода и другие летучие компоненты. На начальных стадиях ультраметаморфизма продолжается вынос урана и тория. По мере углубления процессов ультраметаморфизма, вплоть до реоморфизма гранито-гнейсов и широкого палингенеза, тенденция выноса радиоэлементов, продолжающая тенденцию прогрессивного метаморфизма, сменяется на противоположную,

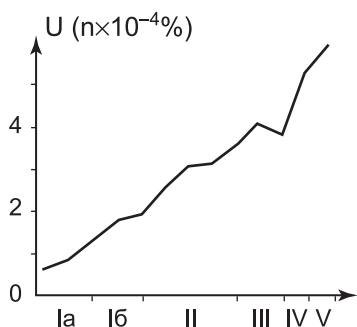


Рис. 3.14. Изменение содержания урана в породах различных фаций метаморфизма (по Я.Н. Белевцеву, 1975).

Фации метаморфизма: I – гранулитовая (а – на высокой, б – на низкой ступени), II – амфиболитовая, III – эпидот-амфиболитовая, IV – зеленосланцевая и эпидот-амфиболитовая, V – зеленосланцевая.

Таблица 3.19

Уран и торий в метаморфических породах докембрия Северной Норвегии (По Heier, Adams, 1965)

Фации регионального метаморфизма	Содержание элементов, г/т		Th/U
	U	Th	
Эпидот-амфиболитовая	3,45	26,48	7,5
амфиболитовая	1,22	9,39	7,0
Гранулитовая, слабометаморфизованные породы	0,88	4,09	4,8
Гранулитовая, сильнометаморфизованные породы	0,39	0,93	2,2

а именно на мобилизацию рассеянного урана и формирование расплавов повышенной радиоактивности. Эти тенденции ярко иллюстрирует радиогеохимический профиль, пересекающий гранито-гнейсовый купол (рис. 3.15) и обобщенный график распределения урана и тория в зонах гранитизации, построенный на основе данных площадного радиогеохимического картирования (рис. 3.16).

Процессы ультраметаморфизма и связанной с ними палингено-метасоматической гранитизации довольно широко распространены в пределах докембрийских складчатых областей. Часто они связаны с зонами региональных разломов, обуславливающих динамотермальный метаморфизм и являющихся хорошими проводниками гранитизирующих флюидов. Образующиеся при этом зональные гранито-гнейсовые комплексы нередко содержат в себе тела редкометалльных метасоматитов.

В качестве примера можно рассмотреть типовой Переберинско-Подпорогский гранито-гнейсовый купол в Протеросаяне (Арбузов, 1986). Изученный район характеризуется наличием ряда гранито-метаморфических комплексов, пространственно и генетически связанных с приразломными зонами. Во внутренних частях комплексов, помимо метасоматических плагиогней-

Геохимия радиоактивных элементов

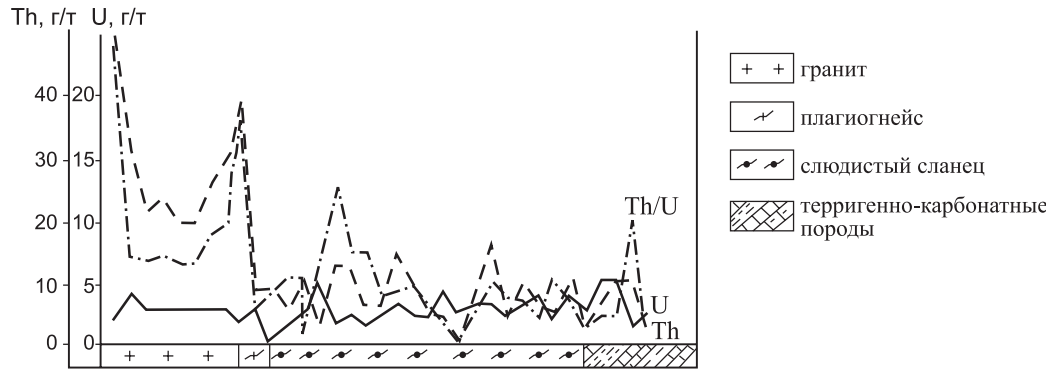


Рис. 3.15. Радиогеохимический профиль по долине р. Туманшетки через Переберинско-Подпорожский гранито-гнейсовый купол в Протеросьяне (Арбузов, 1991).

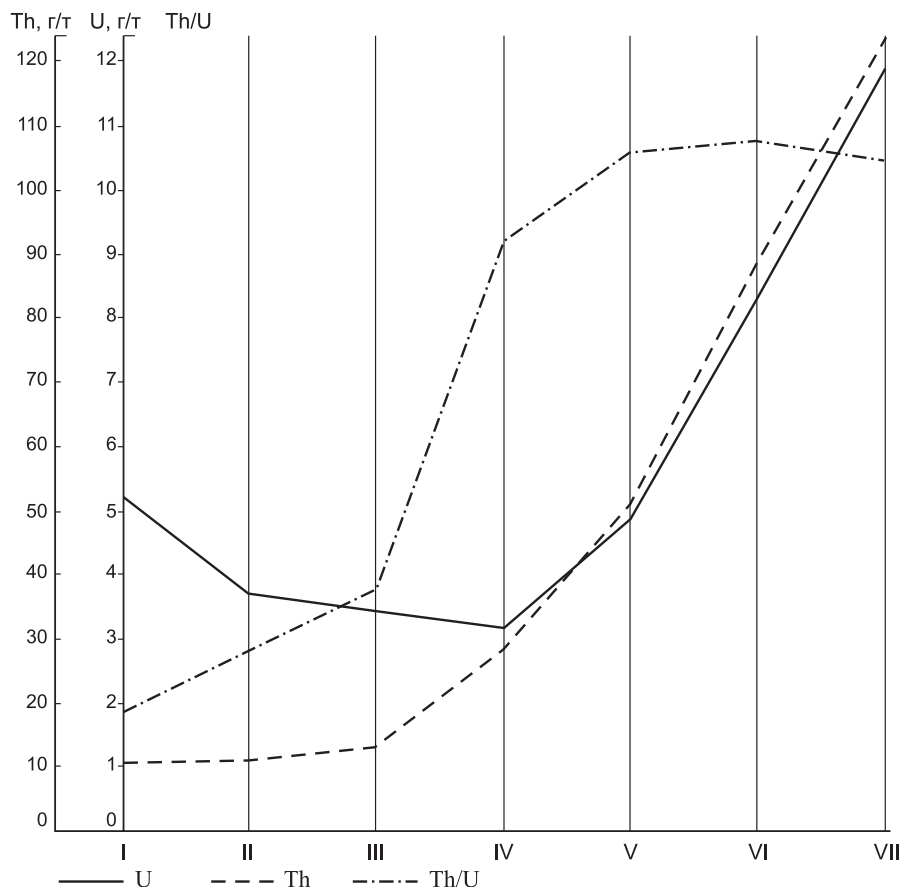


Рис. 3.16. Распределение урана и тория по зонам в пределах Переберинско-Подпорожского гранито-гнейсового купола в Протеросьяне (Арбузов, 1991).

I – глинистые сланцы, II – дуслюдяные сланцы с гранатом, III – плагиогнейсы биотитовые, IV – гнейсо-граниты биотитовые, V – гнейсо-граниты биотитовые флюоритизированные, VI – палингенно-анатектические жильные порфировидные граниты, VII – флюоритизированные палингенно-анатектические граниты.

Глава 3. Радиогеохимия эндогенных процессов

сов, гнейсо-гранитов и гранитов, распространены жильные порфирировидные палингенные граносиениты и щелочные граниты, образовавшиеся в прогрессивную стадию процесса гранитообразования. С регрессивной стадией связано формирование редкометалльных грейзеноидов и низко-, среднетемпературных метасоматитов.

Изучение перераспределения пороодообразующих элементов в процессе метаморфизма и гранитизации свидетельствует о стабильном выносе железа, кальция, магния, марганца, титана и натрия, в меньшей степени, глинозема и фосфора при постоянном привносе кремнекислоты и калия. Содержание последних увеличивается до 70-74% и 6-7% соответственно, что часто приводит к образованию практически однородных кварц-микроклиновых зон.

Поведение микроэлементов трудно оценить в связи с отсутствием данных о химическом составе гранитизированного субстрата. Однако отмечается последовательное уменьшение содержания V, Cr, Ni, Co при возрастании содержания редких элементов (Nb, Ga, REE, Y), Sn, Mo и Pb в направлении от периферии к центру комплекса.

Содержание радиоактивных элементов также закономерно изменяется от вмещающих терригенных толщ к гнейсо-гранитам и гранитам. Уран рассеивается в процессе нарастания интенсивности метаморфизма в направлении к приразломной зоне. Торий проявляет противоположную тенденцию. Его содержание последовательно увеличивается от зоны к зоне и достигает максимума в палингенных жильных гранитах (рис. 3.16). Корреляция с калием и редкими элементами свидетельствует о привносе тория глубинными гранитизирующими флюидами, источником которых являлись нижележащие архейские толщ. Их плавление в условиях ультраметаморфизма привело к формированию ториеносных жильных гранитов.

В регрессивную стадию процесса гранитизации произошло осаждение вынесенных элементов из остывающих гидротерм. При сопоставлении спектра руд из разных проявлений и месторождений, находящихся в пространственной близости от гранито-гнейсового массива, отмечено его сходство с набором элементов, выносимых в процессе гранитизации. Причем в высокотемпературных метасоматитах регрессивной стадии идет осаждение также и некоторых редких элементов. При смене условий на низко- среднетемпературные накапливаются преимущественно элементы, выносимые при гранитизации.

Данные по определению изотопного возраста свидетельствуют об отсутствии существенного временного перерыва в формировании палингенных жильных гранитов и рудных концентраций гидротермального генезиса (Арбузов, 1989).

Следовательно, изучение зон ультраметаморфизма, гранитизации и сопряженных гидротермально-метасоматических систем может дать в руки гео-

лога реальную возможность прогнозировать оруденение с определенным спектром руд и с предварительной оценкой прогнозных ресурсов.

3.5.3.2. Уран и торий при контактовом метаморфизме

В условиях прогрессивного контактового метаморфизма около гранитов, прорывающих хемогенные и терригенные отложения, также наблюдается миграция урана. Особенно велика потеря урана породами на фоне отторжения углекислоты и воды и выгорания органического вещества при контактовом метаморфизме первично обогащенных рудными элементами битуминозных и углеродистых осадков (рис. 3.17).

Согласно расчетам, выполненным Н.П. Ермолаевым (1971) для углеродисто-кремнистых сланцев, имеет место четко выраженное снижение средних концентраций урана на 35-40% от зоны к зоне в направлении к интрузии. Столь большая разница в концентрациях урана между выделенными зонами заведомо покрывает возможные поправки, появляющиеся при учете изменения объемного веса породы.

Исследования А.С. Митропольского (1985), выполненные для контактово-метаморфизованных пород Алтае-Саянской складчатой области разного исходного состава, показали неднотипное поведение урана. Главное значение, определяющее поведение урана, имеет степень метаморфизма, который породы испытали до внедрения гранитов. Воздействие последних на песчано-сланцевые породы, ранее измененные в условиях фации зеленых сланцев, вызывает их перекристаллизацию и приводит к исчезновению хлорита и эпидота – основных минералов-носителей урана. При этом породы теряют около 60% урана. Аналогичное воздействие гранитов на гранит-порфиры, ранее подвергшихся регрессивному метаморфизму, приводит к потере до 45% урана. В породах, измененных предшествующим метаморфизмом эпидот-амфиболитовой фации, наблюдается увеличение содержаний урана, проявляющиеся лишь в непосредственном контакте с гранитами. Уран здесь фиксируется преимущественно в агрегатах рутила и цирконе. При контактовом метаморфизме известковистых алевролитов, испытавших только диагенез, залегающих в кровле куполов гранитного массива, поведение урана подчинялось особенностям развития гидротермально-метасоматических процессов и привело к общему повышению его содержания, достигшему своего максимума в альбит-цоизитовых роговиках.

Основываясь на этих данных, А.С. Митропольский пришел к выводу, что поведение урана в процессах контактового метаморфизма в основном зависит от наличия в преобразуемых породах воды, углекислоты и других летучих компонентов, потеря которых приводит либо к интенсивной миграции урана из пород, либо к местному перераспределению с фиксацией его в ново-

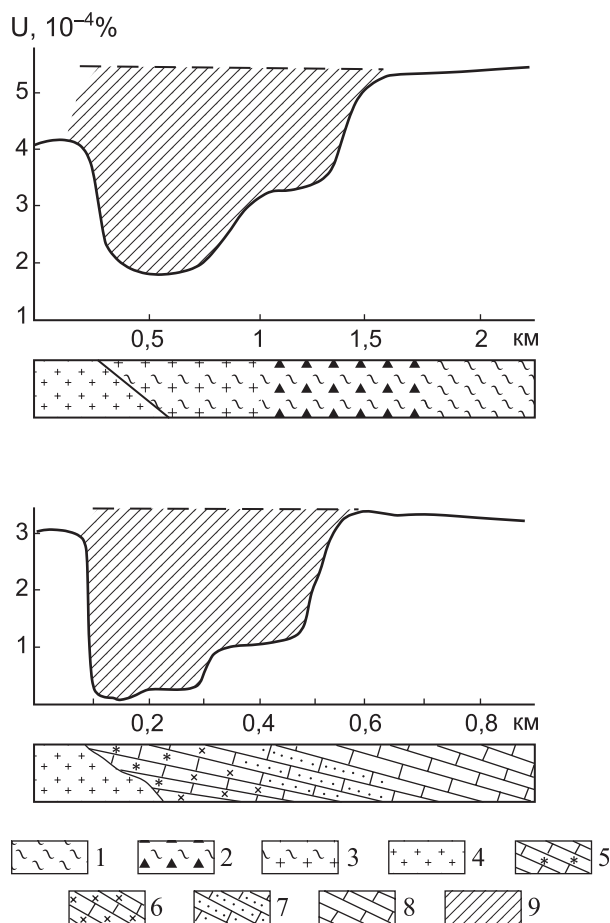


Рис. 3.17. Распределение урана в ороговикованных породах из зон контактового изменения гранитоидных интрузий Средней Азии (взято у А.А. Смылова, 1974).

Сланцы: 1 – углеродисто-кремнистые, 2 – слабо ороговикованные (биотит-хлоритовые роговики); 3 – интенсивно ороговикованные породы, 4 – гранодиориты; мраморы: 5 – интенсивно перекристаллизованные, 6 – доломитизированные; известняки: 7 – окварцованные и частично скарнированные, 8 – неизмененные битуминозные; 9 – области выноса урана при контактовом метаморфизме.

образованных аксессуарных минералах, обычно в рутиле, цирконе и ортите, вызывая иногда образование локальных концентраций.

Торий при контактовом метаморфизме склонности к выносу не обнаруживает. Имеет место лишь его частичное перераспределение внутри экзоконтактовых зон, что ведет к возрастанию неоднородности концентраций (Ермолаев, 1975).

3.5.3.3. Уран и торий при динамометаморфизме

Согласно ограниченному числу данных по Украинскому щиту, в зонах динамометаморфизма отмечается привнос U, Be и Ga (Белевцев, 1975).

Более поздние данные В.К. Титова и др. (1978) показывают, что в пределах зон разломов происходит значительное перераспределение, привнос и вынос урана и тория, обусловленное динамотермальным метаморфизмом прогрессивной и регрессивной стадий.

На прогрессивной стадии образования бластомилонитов, милонитов и катаклизитов происходит, как и при региональном метаморфизме, вынос урана и тория, достигающий для производных амфиболитовой фации 30-60% от исходного количества этих элементов во вмещающих породах. В очково-сланцеватых гранитоидах вынос урана и тория минимален и фиксируется лишь на участках максимальной деформации. Отмечено постепенное уменьшение усредненных содержаний урана и тория от неизменных микроклиновых гранитов раннего протерозоя к их очково-сланцеватым разностям и далее к милонитам и бластомилонитам (рис. 3.18).

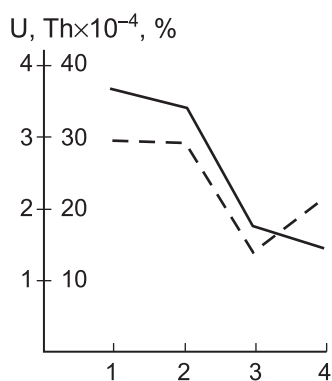


Рис. 3.18. Изменение усредненных содержаний урана и тория при дислокационном метаморфизме микроклиновых гранитов раннего протерозоя (по В.К. Титову и др., 1978). По оси абсцисс: 1 – гранит; 2 – очково-сланцевый гранит; 3 – эпидот – хлоритовый милонит; 4 – биотит-амфиболовый бластомилонит.

Проведение микрорадиографических исследований с использованием треков индуцированного деления U показало, что наряду с этим происходит и существенное изменение характера распределения и форм нахождения урана. Если в неизменных гранитах, характеризующихся валовым содержанием урана около $3,5 \times 10^{-4}\%$, треки располагаются относительно равномерно во всей массе пород, то в очково-сланцеватых гранитах и в еще менее радиоактивных милонитах и бластомилонитах они приурочены к основным текстурным элементам – катакластической сланцеватости пород.

В очково-сланцеватых гранитах, бластомилонитах и бластокатаклизитах альмандин-амфиболитовой фации наименьшее скопление треков наблюдается в порфиробластах микроклина и плагиоклаза, содержание урана в которых составляет $1,8 \div 2,0 \times 10^{-4}\%$. Концентрация урана в них почти в 2 раза меньше, чем в порфиробластах этих минералов исходных гранитоидов.

Таким образом, процесс бластеза тектонитов приводит к существенному высвобождению урана из микроклина и плагиоклаза.

Кварц в очково-сланцеватых гранитах, бластомилонитах и бластокатаклазитах обычно представлен двумя генерациями. В первичном кварце содержание урана близко к $2,0 \div 2,5 \times 10^{-4}\%$, а в перекристаллизованном струйчатом кварце оно обычно вдвое меньше, то есть и в этом случае происходит высвобождение урана из минерала. В регенерированном кварце и порфиробластах микроклина и плагиоклаза уран равномерно рассеян, находится в труднорастворимом состоянии и, по-видимому, входит в решетку этих минералов. Мелкозернистая масса бластомилонитов, состоящая из кварца, микроклина, плагиоклаза и биотита, содержит уран в количествах несколько больших, чем валовое содержание его в породе. Заметное увеличение количества урана в мелкозернистой массе наблюдается в случае повышенного содержания в ней биотита. В неизмененных биотитах содержание урана обычно низкое ($3 \div 7 \times 10^{-4}\%$), и треки располагаются равномерно. При разложении биотита в краевых частях зерен и по плоскостям спайности, где развиваются титановые минералы и скопления окислов и гидроокислов железа, содержание урана возрастает до $20 \div 50 \times 10^{-4}\%$.

При формировании тектонитов зеленосланцевой фации, наследующих структурный план строения древних зон бластомилонитов, также происходят интенсивные реакции замещения минеральных ассоциаций исходных пород на фоне устойчивого привноса воды, углекислоты и натрия, устанавливаемого по подсчетам баланса вещества и минеральным новообразованиям (хлорит, эпидот, кислый плагиоклаз, карбонат). Тектониты зеленосланцевой фации, незначительно обогащенные радиоактивными элементами по сравнению с производными альмандин-амфиболитовой фации, резко отличаются от них по существенной роли миграционно способного урана.

В эпидот-хлоритовых милонитах так же, как и в биотит-амфиболовых бластомилонитах, уран распределен чрезвычайно неравномерно. Мелкозернистая масса милонитов, представленная кварцем, микроклином и плагиоклазом, содержит уран в количествах равных или чаще даже меньших валового содержания этого элемента в породе. Заметное увеличение концентрации урана наблюдается в основной тонкозернистой ткани тех милонитов, где развиваются серицит, эпидот, хлорит, гидроокислы и окислы железа. Уран сорбируется соссюритом и каолинитом в количестве $3 \div 5 \times 10^{-4}\%$. Примерно в таких же концентрациях он находится в сериците. В хлорите, развивающемся по биотиту, содержание урана обычно составляет $5 \div 10 \times 10^{-4}\%$. В хлорите, содержащем скопления окислов и гидроокислов железа, количество урана достигает $10 \div 50 \times 10^{-4}\%$. Включения высокорadioактивного сфена в хлорите дают на микрорадиографиях густые скопления и «ежи» треков. Гнездообразные густые скопления треков фиксируются и в эпидоте. Наименьшие, подда-

Геохимия радиоактивных элементов

ющиеся подсчету, содержания урана составляют $20 \div 25 \times 10^{-4}\%$, что соответствует и минимальным значениям определений по данным люминесцентного анализа. Наиболее высокие содержания урана чаще всего наблюдаются у эпидота, подвергшегося полностью или частично метамиктному распаду, где уран присутствует преимущественно в сорбционной форме. С такой же формой нахождения урана связаны и его повышенные концентрации в окислах и гидроокислах железа.

Таким образом, наиболее характерной особенностью тектонитов зеленосланцевой фации является появление миграционно способных форм нахождения урана, которые впоследствии могут вовлекаться в рудный процесс гидротермальными растворами. Среди легкоподвижных соединений урана здесь преобладают адсорбированные формы на поверхности кристаллов или отдельных зерен и в трещинках, а также микровключения урановых минералов, приуроченные к дефектам структуры урановых минералов.

Широкие масштабы проявления этого процесса в протяженных на многие километры и глубокопроникающих зонах региональных разломов позволяют рассматривать образования зеленосланцевой фации дислокационного метаморфизма как один из важнейших источников урана при формировании месторождений.

Таким образом, процессы метаморфизма приводят к значительной перегруппировке вещества породы, в том числе рассеянного в ней урана и тория. Кроме того, из пород, вовлеченных в прогрессивный метаморфизм, высвобождаются значительные количества воды и углекислоты, определяющие среду транспортировки радиоактивных элементов. По Н.П. Ермолаеву (1983), реакции перекристаллизации и замещения протекают на границе двух фаз: породообразующий минерал – окружающий пленочный раствор. Из анализа распределения урана методом осколочной радиографии в объеме минеральных зерен следует, что отторжение радиоактивной примеси от горной породы может происходить как при поверхностных явлениях (процессах десорбции в образующуюся при метаморфизме водно-углекислую фазу), так и при перекристаллизации минерала-носителя. В процессе перекристаллизации происходит самоочистка кристаллизующегося вещества от микропримесей, в том числе от урана и тория.

С увеличением внешних параметров метаморфизма (давления и температуры) происходит смена главного механизма перераспределения микропримеси: от десорбции в отделяющуюся или фильтрующуюся водно-углекислую фазу к самоочистке по механизму перекристаллизации и, наконец, к растворению (замещению) минерала-носителя (Титаева, 2000). Правомочность этих представлений подтверждается экспериментами по извлечению урана из метаморфических пород водно-углекислыми растворами. Количество десорбированного урана закономерно снижается от продуктов метаморфизма в

условиях зеленосланцевой фации к продуктам гранулитовой фации. В ходе нарастания температуры и давления метаморфическая система отделяет не только уран, но и торий.

Торий, не имеющий подобно урану крупноразмерной окисленной формы UO^{2+} , неспособной к изоморфизму, в общем не участвует в поверхностных процессах, регулирующих перераспределение урана в условиях низких ступеней метаморфизма. Но на высоких ступенях торий, подобно урану, отторгается по механизму перекристаллизации.

При ультраметаморфизме имеет место возрастание радиоактивности от ранних этапов процесса к завершающим. В наиболее поздних продуктах – щелочных палинггенно-анатектических гранитах и пегматитах ультраметаморфических комплексов – может наблюдаться значительная концентрация урана и тория при обеднении радиоактивной примесью вмещающих пород. Формы миграции радионуклидов в расплавах не ясны. Рудные месторождения урана и тория чисто метаморфического генезиса не известны. Процессы метаморфизма как бы «вскрывают» горные породы, переводя рассеянные в них уран и торий в формы, способные к дальнейшей геохимической миграции.

Вопросы для самопроверки

1. Какие группы магматических пород характеризуются наиболее высокими содержаниями радиоактивных элементов.
2. Как связана радиоактивность магматических пород с содержанием SiO_2 и K_2O .
3. Как изменяется содержание радиоактивных элементов в процессе дифференциации магматических очагов.
4. Какие главные факторы определяют концентрацию урана и тория в магматических породах.
5. Какие формы нахождения урана и тория характерны для магматических пород.
6. Какова доля урана в магматических породах, приходящаяся на акцессорные минералы.
7. В какую стадию карбонатитового процесса происходит привнос и концентрирование основной массы радиоактивных элементов.
8. Какие формы нахождения урана и тория характерны для карбонатитов.
9. Назовите основные минералы- концентраторы урана и тория в карбонатитах.
10. Охарактеризуйте уровни накопления урана и тория в пегматитах.
11. Какие формы нахождения радиоактивных элементов играют наибольшую роль в пегматитах.
12. На какой стадии пегматитового процесса происходит накопление ос-

Геохимия радиоактивных элементов

- новой массы радиоактивных элементов.
13. Охарактеризуйте закономерности поведения уран и тория в процессе формирования кислотных метасоматитов.
 14. Охарактеризуйте закономерности поведения урана и тория в скарновом процессе.
 15. Формы нахождения урана в кварц-альбит-микроклиновых метасоматитах.
 16. Как изменяется взаимосвязь между ураном и торием в процессе снижения температуры гидротермальных растворов.
 17. Как процессы метасоматической переработки изменяют форму нахождения рудообразующих элементов.
 18. Как изменяется содержание уран и тория при региональном метаморфизме.
 19. Охарактеризуйте закономерности поведения уран и тория при гранитизации.
 20. Как изменяется содержание уран и тория при дислокационном метаморфизме.