

Геохимия урана и тория в гидротермально-метасоматических процессах



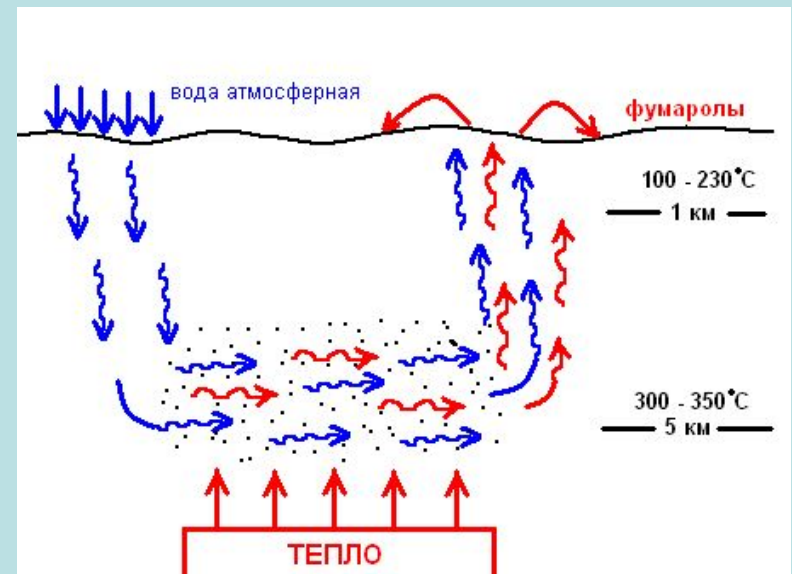
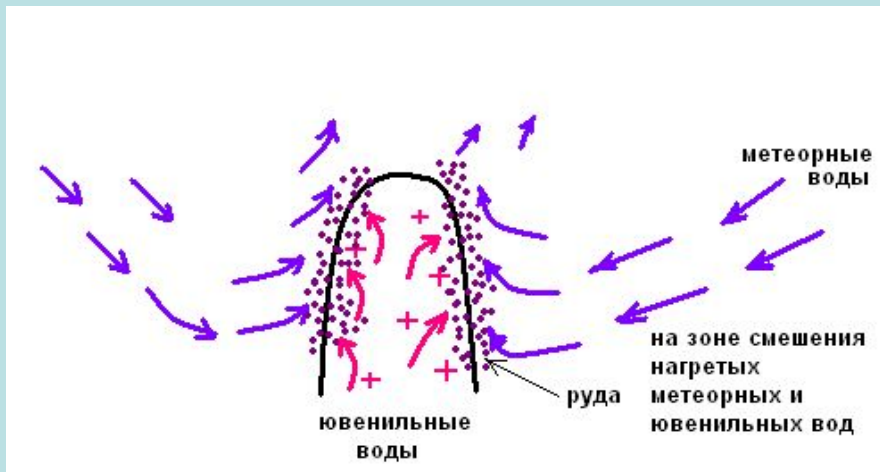
Транспортирующая среда во всех случаях будет газовой-жидкой.
Какова же природа H_2O и растворенных в ней газов в этой системе?
Однозначного ответа нет и быть не может.

На сегодняшний день эти источники могут быть подразделены на:

1. H_2O ювенильная (юная, глубокая)
 - а) H_2O , выделившаяся из магмы при ее кристаллизации;
 - б) H_2O мантийного происхождения (дегазация мантии, ядра)
2. H_2O метеорная (вадозная), атмосферная
3. H_2O метаморфическая

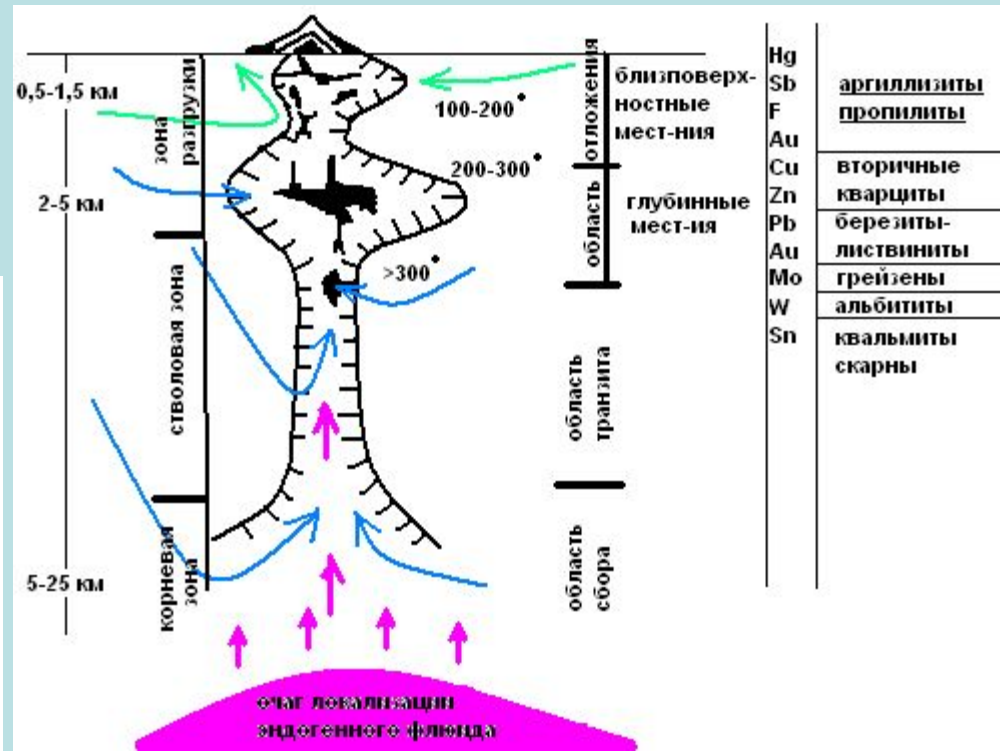
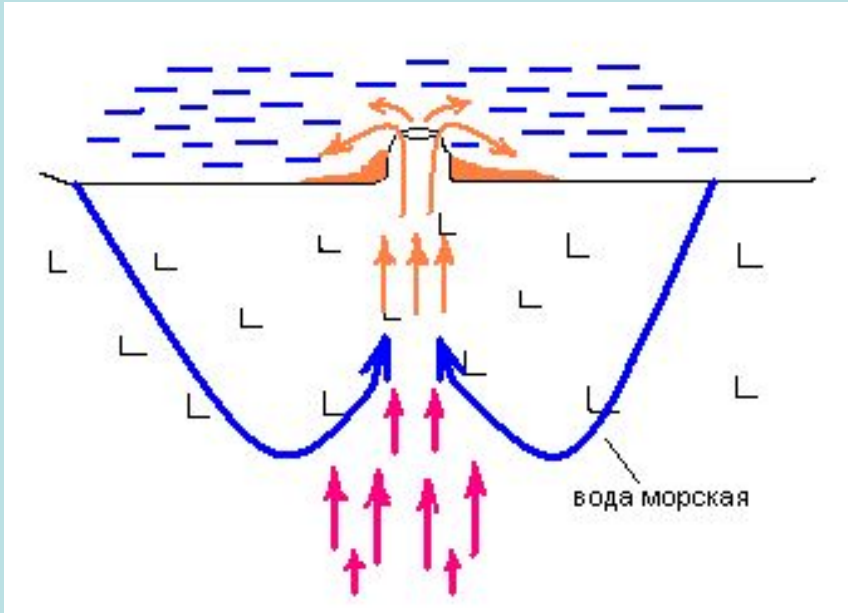
Вся история учения о МПИ пронизана борьбой плутонистов и непутистов, и эта борьба будет продолжаться, так как определить чистую компоненту H_2O пока невозможно.

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



Общая модель гидротермальной системы

Модель рециклинга



Растворы:

- вадозные воды близ поверхностной циркуляции
- глубокой циркуляции и метаморфогенные
- поток глубинного флюида
- контур гидротермальной системы

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



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

Классификация метасоматитов

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

Проявление кислотного (алюмо-кремниевое) 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.

Имеют место факты уменьшения содержания радиоактивных элементов при грейзенизации. Минералы грейзенов (кварц, мусковит, топаз, флюорит, берилл, пирит и собственно рудные минералы) обычно обеднены ураном и торием (табл.), особенно по сравнению с «первичным» биотитом и акцессориями гранитоидов.

Анализ распределения треков индуцированного деления ядер урана свидетельствует о том, что высвобождающиеся радиоактивные элементы в условиях грейзенизации имеют тенденцию к концентрации с образованием собственных минералов.

Поминеральный баланс урана и тория в грейзенах

Район, порода, минерал	Содержание, г/т		Th/U	Доля элемента в минерале, %	Источник
	U	Th			
Енисейский кряж, Лендахский массив					
Грейзен полевошпат-сланцевый	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		
Циркон□, ксенотим	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		

Вторичные кварциты

Сходные тенденции распределения радиоактивных элементов устанавливаются во **вторичных кварцитах**, представленных кварц-серицитовыми, иногда существенно кварцевыми парагенезисами с переменным количеством высокоглиноземистых минералов. По суммарному уровню содержания радиоактивных элементов вторичные кварциты подразделяются на 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.

Аргиллизиты

- 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 привнес и фиксацию урана в лейкоксене и циртолите в ходе аргиллизации трахиандезитов и трахидацитов (развитие кварц-карбонат-гидрослюдистой ассоциации). Аналогичные данные приводят и другие авторы (Омельяненко, 1978, Рихванов, 2002 и др).

кварц-серицит-пиритовые метасоматиты

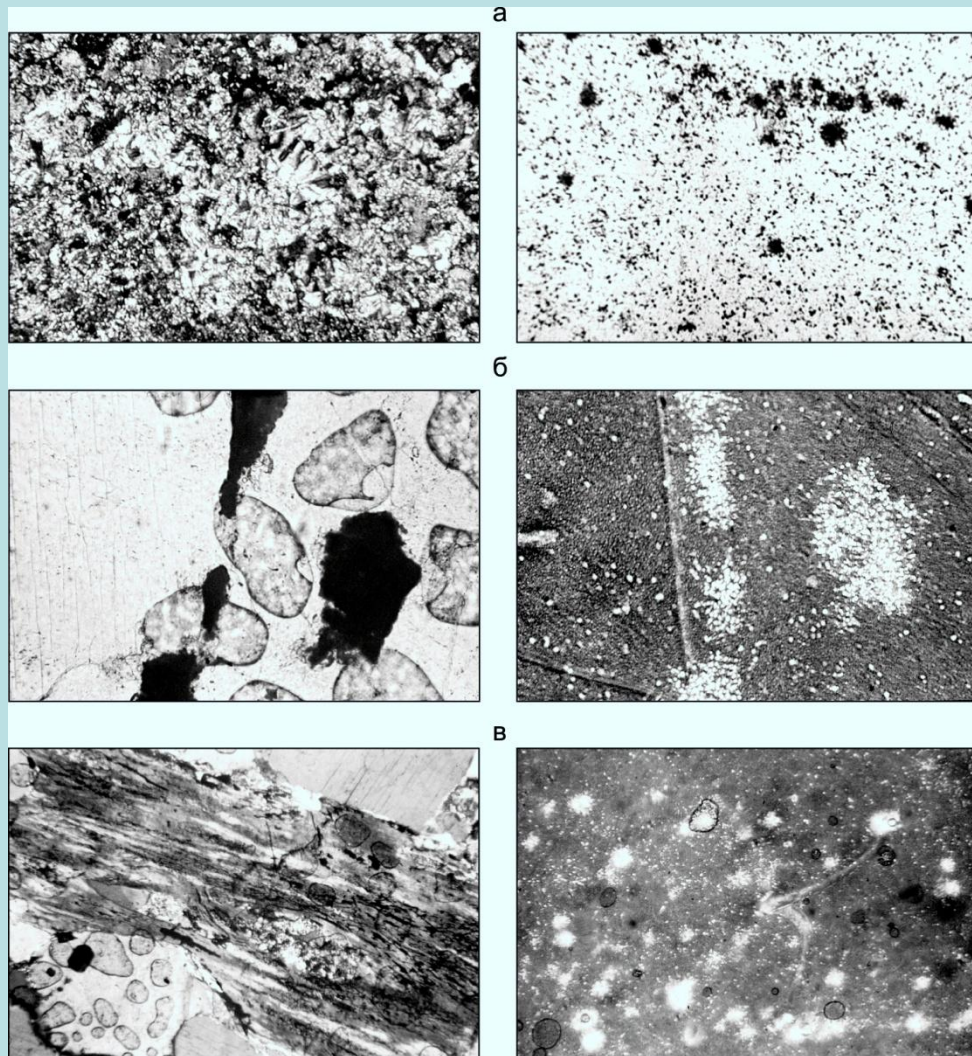
В кварц-серицит-пиритовых метасоматитах (березитах) наблюдается значительное увеличение содержания урана по отношению к исходным породам и в меньшей степени тория. Это приводит к существенному снижению величины торий-уранового отношения, которое, как правило, < 1 .

Кварц-серицит-пиритовые метасоматиты, развитые по дайкам диабазовых порфиритов, характеризуются весьма высокими содержаниями урана. Так, содержание урана в метасоматитах в 12 раз выше, чем в диабазах, а тория – всего в 1,7 раза. Более интенсивный привнос урана, чем тория, определяет снижение торий-уранового отношения до 0,4. Одновременно с накоплением элементов отмечен привнес кремния, калия и других породообразующих элементов.

На долю новообразованных минералов во внешней зоне метасоматической колонки приходится 76,5% всего урана и 63% тория породы, а во внутренней зоне соответственно 74,8 и 75,2%. Изучение особенностей распределения РАЭ по минералам метасоматитов, проведенное для внешней и внутренней зон метасоматической колонки, показало, что на долю хлорита, который преимущественно развит во внешних зонах, приходится 38,4% всего количества урана и 52,0% тория.

Основным минералом-концентратором радиоактивных элементов в березитах является пирит, на долю которого приходится 63,7% урана и 13,6% тория. Среднее содержание урана в пирите составляет 63,5 г/т. Отмечаются единичные агрегаты пирита с содержанием урана до 100-300 г/т. Содержание тория по единичному определению равно 8 г/т.

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



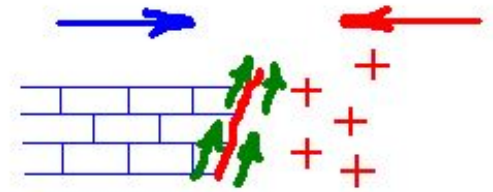
Распределение урана в березитах.

Слева – шлиф, справа – детектор-лавсан.

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

Таким образом, в ходе развития кварц-светлослюдистых минеральных парагенезисов под воздействием кислых растворов во всем диапазоне P-T 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, привносимые в данную фациальную обстановку, имеют тенденцию к осаждению с формированием локальных, а в низкотемпературных условиях и рудных концентраций. **Во всех случаях происходит перераспределение урана и, реже, тория**. Формы нахождения урана изменяются. **Увеличивается доля минерала в форме собственных минеральных образований или изоморфной примеси по сравнению с неизменными породами, в которых часто преобладает рассеянная форма урана**.

скарны



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 ($\text{Th}/\text{U} < 2,5$), и, более того, ~ 40% из них имеют отношение $\text{Th}/\text{U} < 1$. Лишь для единичных скарнов характерна смешанная и ториевая природа радиоактивности.

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

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.

ПРОПИЛИТЫ

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

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

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

АЛЬБИТИТЫ

В ходе щелочного натрового метасоматоза формируются разнообразные альбититы, в которых преобладающий альбит ассоциирует в различных диапазонах Р и Т с характерными темноцветными минералами (с хлоритом, актинолитом или щелочными амфиболами и пироксенами). Накопление урана и тория при формировании альбититов отмечалось многими исследователями (Плющев, 1972, Brimhall, Adams, 1969 и др.).

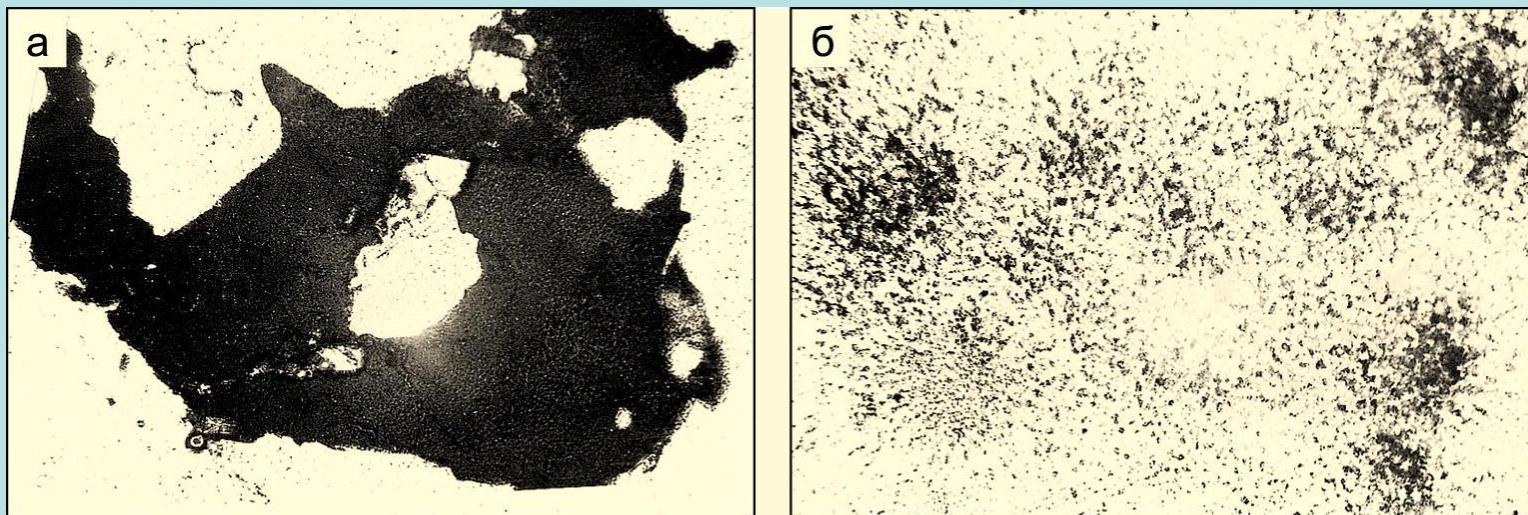
В качестве концентраторов радиоактивных элементов выступают апатит, разновидности циркона, минералы титана. Дисперсия распределения элементов возрастает. Формируются локальные, в том числе и рудные, концентрации урана и тория, как правило, пространственно разобщенные. При этом торий концентрируется даже в относительно низкотемпературных метасоматитах. Радиогеохимические особенности альбититов и кварц-светлослюдистых метасоматитов во многом сходны и противоположны пропилитам и калиевым метасоматитам.

Кварц-полевошпатовые метасоматиты

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

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

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



Распределение урана в кварц-полевошпатовых метасоматитах (квальмитов).

Приуроченность урана к рибекиту.

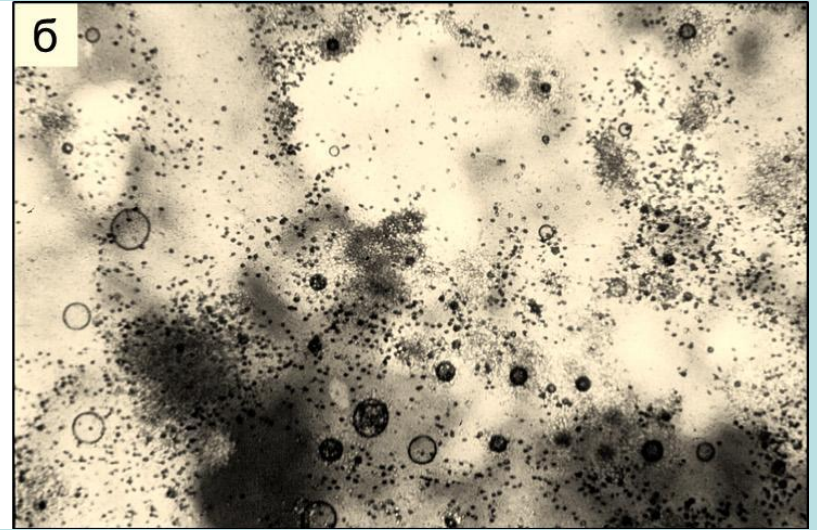
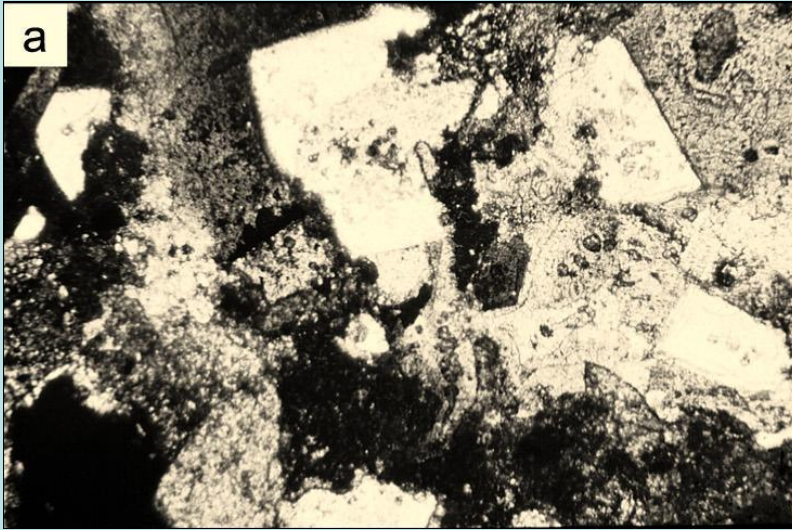
а – шлиф, б – детектор-лавсан. Светлое-амазонит. Николи ' увел. 25.

кварц-альбит-гематитовые метасоматиты

В кварц-альбит-гематитовых метасоматитах концентрация урана достигает 126 г/т, а тория 17,5 г/т. Торий-урановое отношение в данных образованиях значительно меньше 1. Содержание урана в метасоматитах, как правило, в 10 раз выше, чем в исходных разностях пород, а вот содержание тория увеличивается незначительно и в ряде случаев, напротив, уменьшается.

Детальное изучение характера распределения урана в данных образованиях по трекам индуцированного деления урана-235 показало, что уран содержится в породе преимущественно в форме микровключений собственных минералов (рис.).

На долю породообразующих минералов приходится значительную часть всего урана и тория породы, в том числе на новообразованные минералы – около 68-73% урана и 31-59% тория. Характерной особенностью альбита данных метасоматитов является исключительно большая насыщенность гематитом. Это, по-видимому, и определило высокую концентрацию в нем урана. При этом хорошо видно, что уран концентрируется именно на тех участках альбита, где он пропитан гематитом. В альбитах же, где такого осадителя нет, уран распределен равномерно и концентрируется только в дефектах. Эта особенность локализации металла объясняет значительную дисперсию его содержания в минерале.

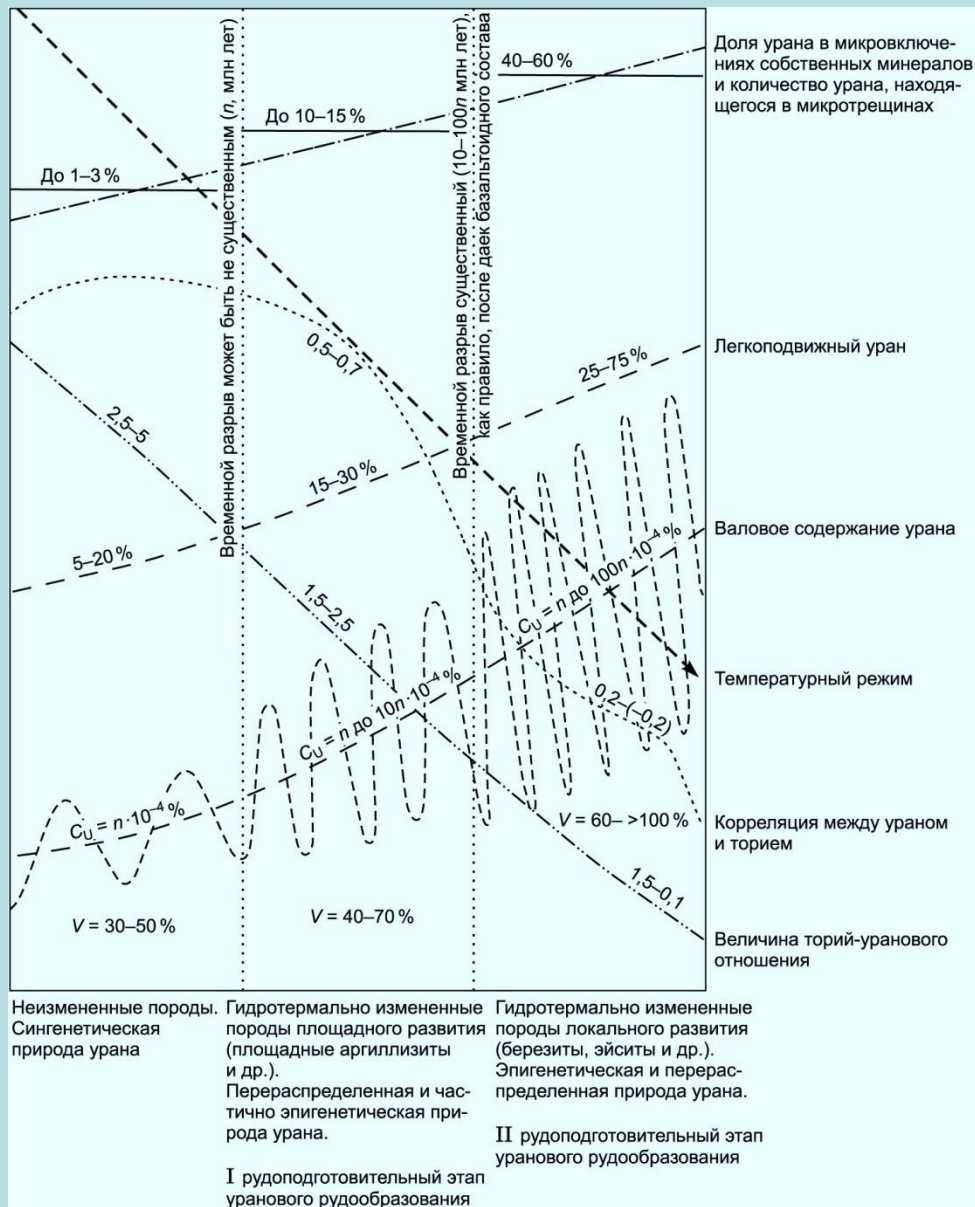


Распределение урана в кварц-альбит-гематитовых метасоматитах.
а – шлиф, б – детектор-лавсан. Светлое-кварц. Николи X увел. 45.

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

Первые три типа метасоматических образований являются вмещителями комплексных ториевых, уран-ториевых руд с танталом, ниобием, редкими землями и т.д. Наличие этих радиогеохимически специализированных метасоматитов может служить благоприятным региональным критерием для выделения площадей, перспективных для выявления комплексных редкометалльных месторождений.

Однако наиболее перспективные находки урановой минерализации (месторождения и рудопроявления) установлены в полях развития **эйситов, березитов и локально развитых аргиллизитов**. Наличие подобных метасоматитов может быть использовано как районный и локальный поисковый критерий для выделения площадей, соответствующих рудному узлу и месторождению.



Обобщенная радиогеохимическая модель гидротермально-метасоматического процесса представлена на рис.

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

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

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

V – коэффициент вариации.

Формы переноса урана.

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

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 возрасти в слабокислой среде, где при неизменной общей концентрации растворенной углекислоты концентрация ионов CO_3^{2-} быстро уменьшается за счет возрастания концентрации ионов HCO_3^- и недиссоциированных молекул H_2CO_3 . В этих условиях концентрация фтор-иона остается практически постоянной и может значительно превысить концентрацию ионов CO_3^{2-} , даже если общее количество растворенной углекислоты остается намного большим, чем количество фтор-ионов.

Возможность существования в гидротермах комплексных ионов уранила с органическими аддендами лимитируется возможностью существования в растворах соответствующих органических кислот.

Формы переноса тория

В послемагматических щелочных растворах Th может мигрировать в виде комплексных соединений, главными из которых являются карбонатные комплексы типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n]^{-(2n-4)}$, сульфатные комплексы типа $[\text{Th}(\text{SO}_4)_n]^{-(2n-4)}$, галоидные комплексы типа $[\text{Th}(\text{F}, \text{Cl})_n]^{-(n-4)}$, или $[\text{Th}(\text{CO}_a)_k(\text{F}, \text{Cl})_m(\text{OH})_n(\text{HS})_p]^{-2k+m+n+4p-4}$. Не менее широкое распространение могут иметь аквакомплексы типа $[\text{Th}(\text{CO}_3)_m(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_q]^{-(2m+n-4)}$ 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 $[\text{FeFn}]^{-(n-3)}$, $[\text{AlFn}]^{-(n-3)}$, 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 экспериментальные исследования, довольно легко переходят в газообразную фазу, оставаясь вполне устойчивыми.

Все только что изложенное свидетельствует о том, что Th приобретает значительную подвижность в галоидно-карбонатно-сульфатной среде при избытке щелочей и Fe.