

Два класса восстановительных геохимических барьеров в экзогенных урановых месторождениях

О. И. ЗЕЛЕНОВА, М. А. ВИСЕЛКИНА, А. И. ПЕРЕЛЬМАН

УДК 553.495.21/24

Главную особенность гипергенной геохимии урана составляет энергичная миграция этого элемента в окислительной обстановке и слабая в восстановительной [1], с чем связана концентрация урана на восстановительном геохимическом барьере. Эти явления были детально изучены в последние годы на экзогенных эпигенетических месторождениях урана [2—9].

Наибольшее внимание было уделено месторождениям типа пластового окисления, в которых процессы рудообразования продолжают и в настоящее время. Уран в таких месторождениях накапливается в водопроницаемых породах, осаждаясь из пластовых кислородных вод с $Eh +100 - (+300) мв$ и содержанием урана $n \cdot 10^{-5} г/л$. Кислородные воды, проходя через сероцветные («восстановленные») породы, окисляют органическое вещество и минералы закисного железа, формируют зону пластового окисления (лимонитизации). На выклинивании последней, в которой кислород из вод исчезает, в породах появляются анаэробные бактерии, в том числе образующие сероводород и водород [5]. В результате этого Eh в водах падает до $-200 мв$, шестивалентный уран, содержащийся в кислородных водах в виде уранилкарбонатных комплексов, восстанавливается и осаждается в форме UO_2 (урановые черны и смолки) — образуется зона уранового оруденения. Ниже этой зоны простираются сероцветные породы, где пластовые бескислородные воды содержат менее $2 \cdot 10^{-6} г/л$ урана и имеют отрицательный Eh , хотя часто более высокий, чем в зоне оруденения. Три зоны: пластового окисления, уранового оруденения и сероцветных эпигенетически неокисленных пород — создают эпигенетическую рудоконтролирующую зональность. Восстановительный геохимический барьер, возникающий на выклинивании зоны пластового окисления,

является неизменным членом этой зональности.

До сих пор на месторождениях такого типа был установлен сероводородный восстановительный барьер, образующийся с неизменным участием H_2S . Наиболее ярким примером проявления сероводородного барьера являются недавно описанные урановые рудопроявления [8], на которых образование урановой минерализации происходит и в настоящее время. На более древних месторождениях, где определить характер восстановителя непосредственно нельзя, показателем процесса служат минеральные ассоциации, наблюдаемые в рудах [10, 11].

Нами установлено, что одновременно с сероводородным на месторождениях пластового окисления развиваются также глеевые (бессероводородные) геохимические барьеры. Оба класса восстановительных барьеров: сероводородные и глеевые — были обнаружены в разных залежах одного и того же месторождения.

Краткая характеристика оруденения. Рудные тела располагаются в песчаных прослоях, чередующихся с более мощными глинистыми пачками; на отдельных участках месторождения можно наблюдать многоярусное оруденение.

Терригенная рудовмещающая толща образовалась в мелководном трансгрессировавшем морском бассейне. Соответственно породы нижнего стратиграфического горизонта, в которых локализована залежь I, относятся к подподольцовым фациям, а более верхнего (залежь II) представлены прибрежноморскими отложениями. Это обстоятельство предопределило разницу в текстуре и вещественном составе пород.

Для нижнего горизонта характерно тонкое линзовидное переслаивание глин с рыхлыми

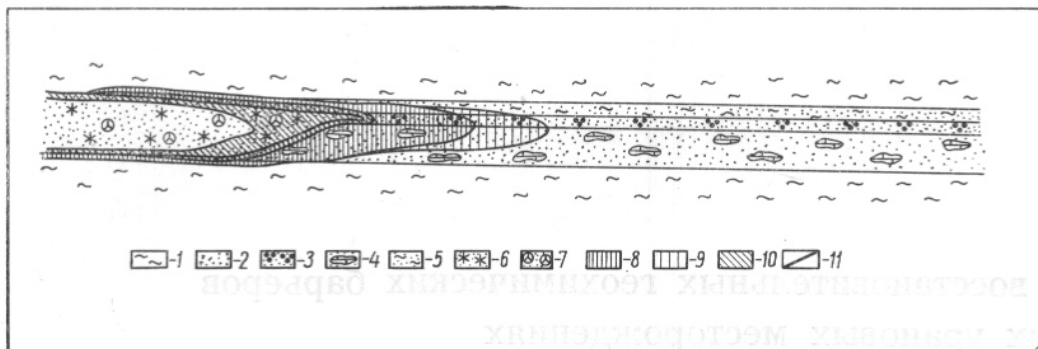


Рис. 1. Урановое и селеновое оруденение в верхнем стратиграфическом горизонте (залежь II):

1 — глины; 2 — пески и песчаники; 3 — пески глауконитсодержащие; 4 — конкреции песчаного сидерита; 5 — песчаники глинистые; 6 — пески лимонитизированные; 7 — стяжения эпигенетического кальцита; 8 — зона уранового оруденения; 9 — ореол повышенных содержаний урана; 10 — селеновое оруденение; 11 — граница выклинивания зоны пластового окисления.

слабоотсортированными песками. Песчаные линзы маломощны (30—50 см). Их протяженность не превышает первых десятков метров. В них можно видеть обломки обугленной древесины и растительный детрит. Урановое оруденение располагается в песках и пачке переслаивания песков и глин. Наибольшее количество урановых минералов наблюдается вблизи восстановительного барьера, положение которого фиксируется сменой окисленных пород неокисленными. Окисление тяготеет к наиболее проницаемым песчаным линзам и распространяется неравномерно пятнами. Оруденение имеет форму линз среди окисленных пород, лишь кое-где можно видеть остатки мешковой части бывшего ролла.

Верхний песчаный горизонт, в котором приурочена залежь II, преследуется на боль-

шой площади далеко за пределами месторождения. В плане залежь имеет серповидную форму с пологовыпуклой средней частью и узкими, широко раскинувшимися крыльями. В разрезе она представляет собой правильный ролл, сильно вытянутый по падению пород. Четко выделяется мешковая часть и крылья, обрамляющие зону пластового окисления (рис. 1).

В минеральном составе песчаных пород описываемых горизонтов главным образом различаются аутигенные компоненты. Пески нижнего горизонта бедны глауконитом и карбонатами и обогащены обугленными древесными остатками и пиритом (табл. 1). Последний встречается в виде конкреций, присыпок мелких кристаллов (кубов и октаэдров), а также в тесном срастании с обугленной древесиной.

Содержание некоторых компонентов в рудах

Таблица 1

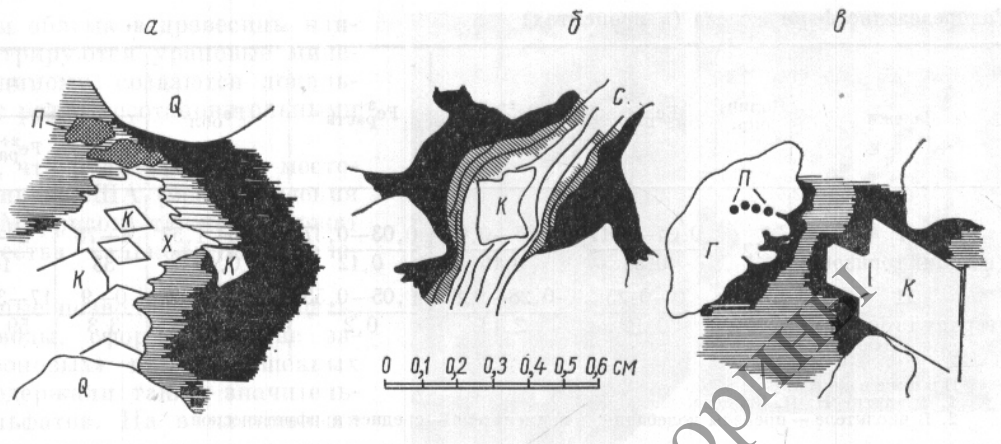
Горизонт	Данные шлихового анализа				Данные химического анализа			
	глауконит		древесные остатки		Fe _{пир}		CO ₂	
	колич. проб	кг/т	колич. проб	г/т	колич. опр.	вес. %	колич. опр.	вес. %
Залежь I	9	$\frac{0,2-2,2}{0,8}$	9	$\frac{136-1870}{820}$	20	$\frac{0,1-2,17}{0,5}$	20	$\frac{0,11-4,12}{0,89}$
Залежь II	12	$\frac{11,5-44,0}{2,4}$	12	$\frac{0-190}{70}$	43	$\frac{0,04-0,25}{0,11}$	40	$\frac{0,25-12,19}{3,53}$

Примечания:

1. Шлиховой анализ выполнен Н. Н. Батыревой.
2. В числителе — пределы колебаний; в знаменателе — среднее арифметическое.

Р и с. 2. Урановые черни (черное) в цементе песчанка. Они пропитывают краевую часть пакетов хлорита (а) и биотита (б), корродируют зерно глауконита (в). Кристаллы карбонатов имеют идиоморфную форму.

Минеральные зерна:
 Q — кварц; П — пирит;
 К — карбонаты; Х — хлорит;
 С — слюда;
 Г — глауконит.



Примесь мелких кристаллов пирита характерна для урановых черней и урановой смолки. Кроме пирита известны новообразования марказита, галенита и сфалерита.

В породах горизонта, вмещающего залежь II, количество обугленной древесины ничтожно, содержание пирита пониженно, но много глауконита и карбонатов. В зарудных породах и рудах резко преобладают железистые карбонаты: анкерит и сидеролезит. Они цементируют пески, образуя стяжения неправильной формы, а в глинистых прослоях — линзовидные конкреции глинистого сидерита.

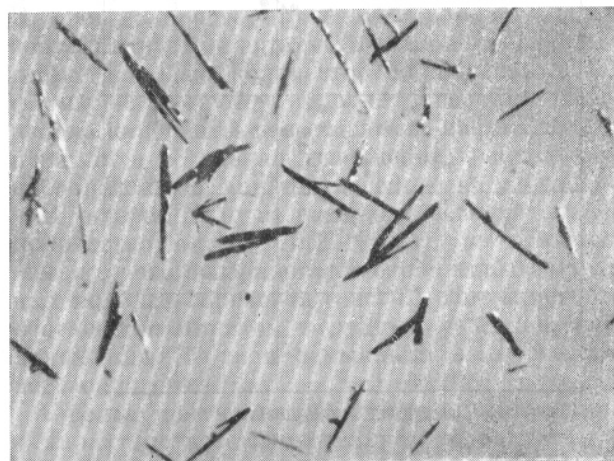
Различия в составе аутигенных компонентов не обусловили разницу в минеральном составе руд. В обеих залежах урановое оруденение представлено окислами урана. Резко преобладают тонкодисперсные урановые черни и лишь изредка в залежи I обнаруживается урановая смолка. Урановые черни в песке образуют пленки или налеты на поверхности минеральных зерен, пропитывают цемент, иногда слюдястые агрегаты; в глинах заполняют пустоты и трещины. В шлифах видно, как они пропитывают с краев глину, разъедают края зерен глауконита и хлорита. Кристаллы карбоната (анкерита) при этом имеют идиоморфную форму (рис. 2). В песчаных прослоях наибольшие скопления урановых черней сосредоточены вблизи глинистых включений, конкреций глинистого сидерита, обломков обуглившейся древесины. Вокруг стяжений песчаного сидерита, как правило, черни не скапливаются.

В изученных залежах обнаружен эпигенетический самородный селен. Так же как и в других подобных месторождениях [2], селен концентрируется на участках, примыкающих к восстановительному барьеру в рудных и окисленных песках. Селеновый ролл (см. рис. 1)

как бы вложен внутрь уранового. Вблизи восстановительного барьера в песке, обогащенном урановыми чернями, отобраны игольчатые кристаллы самородного селена. Они имеют серостальной цвет с красноватым оттенком, размеры 0,04—0,26 мм, иногда образуют сростки (рис. 3).

Восстановительный сероводородный барьер. Показателем геохимической обстановки на восстановительном барьере в какой-то мере служит соотношение форм железа в рудах.

Как видно из табл. 2, в залежи I содержание железа пиритного в среднем почти втрое больше, чем в залежи II. Максимальное содержание превышает 2%, причем надо подчеркнуть, что такое количество обусловлено не конкреционным пиритом, а большим количеством мельчайших октаэдров. Закисного карбонатного железа, наоборот, в десятки раз больше



Р и с. 3. Самородный селен, отобранный из рудного песка, взятого вблизи замыкания зоны пластового окисления (×85).

Распределение форм железа (в процентах)

Таблица 2

Залежи	Колич. опр.	Fe _{пир}	Fe ²⁺ _{раств}	Fe ³⁺ _{раств}	Fe _{обл}	в % от Fe _{вал}			
						Fe _{пир}	Fe ²⁺ _{раств}	Fe ³⁺ _{раств}	Fe _{обл}
I (нижний горизонт)	12	$\frac{0,04-2,17}{0,33}$	$\frac{0,05-0,67}{0,16}$	$\frac{0,03-0,37}{0,12}$	$\frac{0,08-1,57}{0,40}$	$\frac{4-78}{33}$	$\frac{2-60}{16}$	$\frac{2-33}{12}$	$\frac{7-82}{40}$
II (верхний горизонт)	25	$\frac{0-0,25}{0,12}$	$\frac{0,28-9,8}{2,15}$	$\frac{0,05-0,55}{0,2}$	$\frac{0,17-2,47}{1,17}$	$\frac{0-9}{3,3}$	$\frac{17-3-92}{59,7}$	$\frac{1,6-12,4}{5,6}$	$\frac{2-76}{32,4}$

Примечания:
 1. Аналитик Н. П. Зайцева.
 2. В числителе — пределы колебаний; в знаменателе — среднее арифметическое.

в руде залежи II, тогда как содержание окисного растворимого и обломочного железа имеет один порядок.

Как показали наблюдения в шлифах, часть пирита является дорудной, но некоторое количество несомненно образовалось в ходе эпигенетического рудообразования. На это указывает соотношение содержания пирита и урана в залежи I (рис. 4). В пробах, относительно обогащенных ураном (верхняя часть рисунка), наблюдается прямая зависимость между ураном и пиритом, причем наиболее обогащены обоими компонентами пробы вблизи выклинивания зоны окисления.

В растительных остатках залежи I большая часть урановых черней ассоциирует с пири-

том, однако из-за рыхлости материала возрастные соотношения по этим образцам установить не удалось.

Более определенно можно говорить о взаимоотношениях пирита с урановой смолкой, которая обнаружена в рудах залежи I, в цементе песчаника, в обугленных растительных остатках, в фосфатизированных органогенных обломках.

В цементе песчаника смолка располагается вокруг песчаных зерен, образуя коллоидные агрегаты. Смолка содержит мельчайшие глобулы пирита (рис. 5, А), располагающиеся цепочками согласно натечной структуре. Эти выделения пирита образовались одновременно со смолкой и безусловно являются эпигенетическими.

В растительной ткани урановая смолка вместе с пиритом заполняет клетки, причем пирит тяготеет к более внутренним частям, т. е. является более поздним (рис. 5, В). Наблюдались случаи, когда, наоборот, смолка корродировала края пиритовой конкреции (рис. 5, В). В фосфатизированном зубе акулы мелкие прорастания пирита и смолки, по-видимому, одновременно. Кислородный коэффициент урановой смолки, по определению Т. Н. Лакеевой, равен 2,1 при содержании UO₂ — 39,24% и UO₃ — 4,15%. Кроме пирита руды залежи I содержат небольшие количества марказита, галенита и сфалерита.

Спектральный анализ этих руд также указывает на несколько повышенное (кроме никеля) содержание халькофильных элементов (табл. 3).

В обугленных растительных остатках, взятых из рудных песков, концентрация большинства халькофильных элементов (свинца, никеля, кобальта, цинка) еще более возрастает.

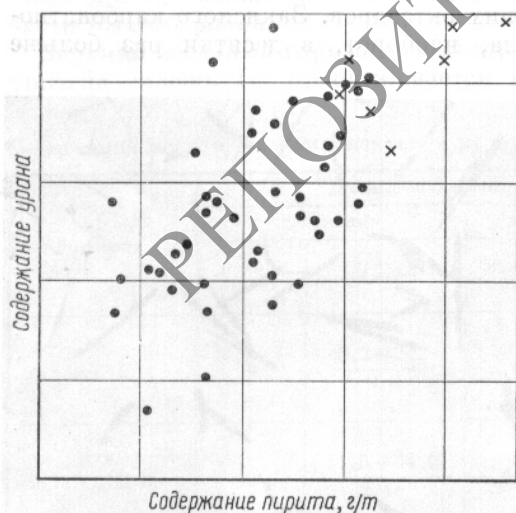


Рис. 4. График зависимости содержаний урана и пирита в залежи I:

x — пробы, отобранные вблизи выклинивания зоны окисления; • — прочие пробы.

Вместе с тем вблизи обломков древесины наиболее часто концентрируются урановые минералы. Здесь, по-видимому, создаются локальные микробарьеры с резко восстановительными условиями.

Следует отметить, что руды урановых месторождений в песчаниках США (месторождения формаций Чинл и Моррисон) также содержат повышенные количества халькофильных элементов [12].

Приведенные данные позволяют утверждать, что кислородные воды, сформировавшие залежь I, кроме «фоновых» или повышенных количеств урана содержали также значительное количество сульфатов. На выклинивании зоны пластового окисления развивалась деятельность сульфатредуцирующих бактерий, SO_4^{2-} восстанавливался, возникал сероводород. Последний обуславливал понижение Eh среды и являлся косвенной причиной осаждения урана и селена. Вместе с тем сероводород являлся непосредственным осадителем халькофильных элементов (образование пирита, марказита, галенита, сфалерита и, возможно, других сульфидов).

Накопление пирита свидетельствует о миграции железа к восстановительному барьеру. Форма этой миграции нам недостаточно ясна.

Накопление халькофильных элементов в урановых рудах на восстановительном сероводородном барьере зависит как от содержания сероводорода в среде, так и от содержания металлов в водах. Легко можно представить себе такие соотношения, при которых на барьере осаждаются только некоторые сульфиды.

Восстановительный глеевый барьер. В залежи II руды в пять раз богаче карбонатами

Содержание молибдена и халькофильных элементов в рудах залежи I (в процентах)

Таблица 3

Элемент	Кларк в литосфере [13]	В рудосодержащих песках		В растительных остатках из рудных песков	
		колич. проб.	среднее	колич. проб.	среднее
Mo	0,00011	63	0,00012	10	0,0017
Pb	0,0016	63	0,0048	10	0,017
Cu	0,0047	63	0,012	10	0,012
Zn	0,0083	63	0,014	10	0,017
Co	0,0018	63	0,003	10	0,015
Ni	0,0058	63	0,0012	10	0,009

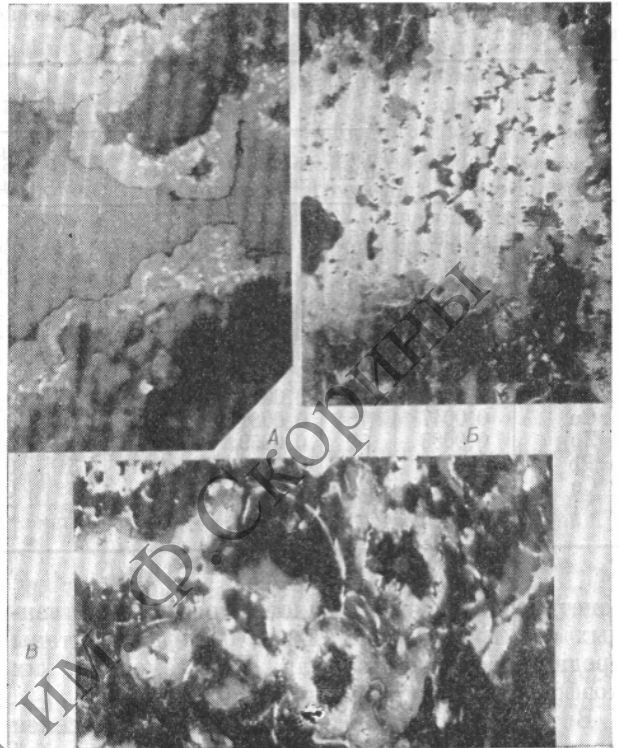


Рис. 5. А — урановая смолка (светло-серое) и эпигенетический пирит (белое) в цементе песчаника ($\times 320$); Б — урановая смолка и пирит в ткани растительного остатка ($\times 320$); В — урановая смолка корродирует стяжение пирита ($\times 165$).

(см. табл. 1), чем в залежи I. Однако эти различия связаны не с эпигенетическими процессами, а обусловлены различиями в фациях. В зоне уранового оруденения верхнего горизонта и зарудных эпигенетически неокисленных серых породах количество карбонатов и их формы не меняются. В зоне окисления железистые карбонаты разрушаются, часть CO_2 выносятся, а остальная углекислота расходуется на образование эпигенетического кальцита.

В залежи II руды содержат незначительное количество пирита (0,2—0,3%), не отличающееся от его содержания в сероцветных зарудных породах горизонта (рис. 6). Нет заметного обогащения пиритом и рудных участков, расположенных вблизи замыкания зоны пластового окисления.

С целью получения дополнительных сведений о характере восстановительного барьера было изучено поведение некоторых химических элементов, способных мигрировать в процессе пластового окисления. Для каждой из эпи-

Распределение химических элементов в эпигенетической зональности залежи II (в процентах)

Таблица 4

Элемент	Кларк в литосфере [13]	Сероцветные неизменные породы			Окисленные породы			Руда			Степень обогащения (а : б : в)
		колич. проб	среднее содержание (а)	мода	колич. проб	среднее содержание (б)	мода	колич. проб	среднее содержание (в)	мода	
V	0,009	75	0,0068	—	50	0,0058	—	87	0,006	—	1 : 0,9 : 0,9
Mn	0,1	75	0,059	0,04	50	0,061	0,04	94	0,056	0,04	1 : 1 : 1
Ti	0,45	75	0,3	—	51	0,28	—	89	0,31	—	1 : 0,9 : 1,1
Cr	0,083	74	0,0075	—	51	0,0065	—	89	0,0063	—	1 : 0,9 : 0,9
Sr	0,034	68	0,022	—	44	0,02	—	66	0,018	—	1 : 1 : 0,9
Ba	0,065	75	0,092	—	51	0,114	—	87	0,094	—	1 : 1,3 : 1
Ga	0,0019	75	0,0029	—	51	0,0034	—	94	0,024	—	1 : 1,2 : 0,8
Mo	0,00011	71	0,0002	—	51	0,0005	—	90	0,00026	—	1 : 2 : 1
Cu	0,0047	75	0,0081	0,006	50	0,0027	0,002	89	0,0039	0,004	1 : 0,3 : 0,7
Zn	0,0083	59	0,0059	0,003	18	0,0028	0,002	49	0,004	0,002	1 : 0,5 : 0,7
Pb	0,0016	74	0,0056	0,0045	51	0,0037	0,002	94	0,0038	0,002	1 : 0,4 : 0,4
Co	0,0018	75	0,0022	—	51	0,001	—	88	0,0016	—	1 : 0,5 : 0,7
Ni	0,0058	75	0,0025	—	51	0,0012	0,001	88	0,0016	0,0016	1 : 0,5 : 0,5

генетических зон на основе полуколичественных спектральных анализов были подсчитаны средние содержания для 13 элементов, их коэффициенты обогащения (табл. 4).

В то время как в залежи II уран и селен полностью контролируются эпигенетической

зональностью и накапливаются на восстановительном барьере, ванадий, марганец, титан, хром и стронций (см. табл. 4) зональностью не контролируются; галлий, барий, молибден незначительно концентрируются в зоне окисления, а халькофильные элементы: свинец, цинк, медь, кобальт и никель — в ходе пластового окисления выносятся.

Отсутствие концентрации сульфидов железа на восстановительном барьере в залежи II и вынос халькофильных элементов однозначно свидетельствуют о том, что в числе восстановителей отсутствовал сероводород, т. е. барьер в данном случае был глеевым. Таким образом, на одном месторождении обнаружены два класса восстановительных барьеров: сероводородный и глеевый.

Второй класс для урановых месторождений не был известен, и его обнаружение принципиально важно, так как позволяет судить об осаждении урана в отсутствие сероводорода.

Восстановительные процессы на выклинивании зоны пластового окисления во втором горизонте, вероятно, также развивались за счет деятельности микроорганизмов. Последние окисляли органические вещества, содержащиеся в породах или водах, кислородом минеральных соединений, но уже не сульфатов, а окислов железа, марганца, возможно, урана, селена и т. п. Породы этого горизонта обеднены углистым органическим веществом. Прямых признаков их нефтеносности также нет. Однако, по данным И. С. Оношко, в них обнаруже-

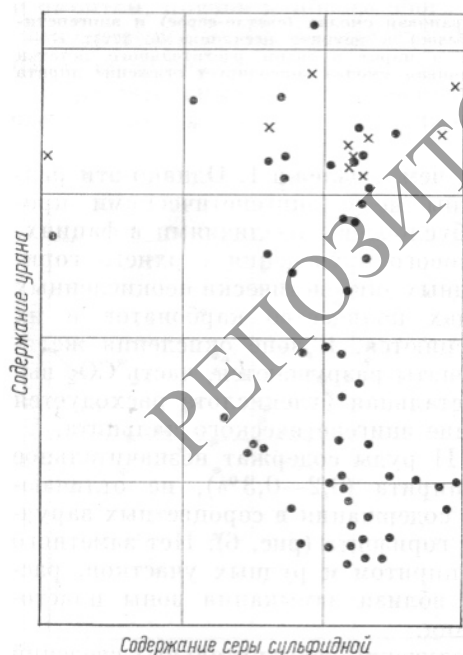


Рис. 6. График зависимости содержаний урана и серы сульфидной в залежи II:

× — пробы, отобранные вблизи выклинивания зоны пластового окисления; ● — прочие пробы.

ны небольшие количества легких битумов; нами не исключается присутствие и газообразных углеводородов, которые могли быть пищей для микроорганизмов. Простейшие расчеты показывают, что для образования урановых и селеновых руд достаточно ничтожного количества органического вещества в породах (менее 0,1%). В процессе микробиологического восстановления в водоносных горизонтах могло происходить образование различных восстановителей, например водорода. С этим связано понижение Eh и осаждение урана и селена. Понятно, что большинство халькофильных металлов на глеевом барьере не осаждалось, так как они не способны восстанавливаться.

Сложнее вопрос о причинах отсутствия сероводородного барьера во втором горизонте. Наиболее простое предположение — низкое содержание сульфатов в водах. Однако, по нашим наблюдениям, оглеение местами развивается и при высоком содержании сульфатов, например в нижних горизонтах солончаков [14]. Возможно, что сульфаты в водах второго горизонта были в достаточном количестве, но какие-то другие факторы сдерживали развитие десульфуризации.

Известно, что для гидротермальных урановых месторождений характерны руды как богатые, так и бедные сульфидами. Это позволяет предполагать существование сероводородных и глеевых барьеров при осаждении урана не только в гипергенных, но и в гидротермальных условиях.

Из изложенного можно сделать выводы:

1. Образование урановых и селеновых руд в месторождениях пластового окисления происходит на восстановительных барьерах двух классов. Для сероводородного восстановительного барьера характерно осаждение урана, селена, сульфидов железа и сульфидов халькофильных элементов. На глеевом барьере осаж-

даются уран и селен, но сульфиды железа и халькофильные элементы не концентрируются. Глеевый барьер для урановых месторождений описан впервые.

2. Необходимо дальнейшее изучение глеевых барьеров в экзогенных эпигенетических месторождениях урана. Причины, приводящие в одних случаях к формированию глеевых барьеров, а в других — сероводородных, пока не ясны.

Поступила в Редакцию 29/II 1969 г.
В окончательной редакции 24/VI 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Перельман. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Недра», 1968.
2. С. Г. Батушин и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Условия образования. М., Атомиздат, 1965.
3. А. И. Германов. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 8, 75 (1960).
4. А. К. Лисицын. «Геохимия», № 9, 763 (1962).
5. А. К. Лисицын, Э. Г. Кузнецова. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», № 1, 31 (1967).
6. Л. С. Евсеева, А. И. Перельман. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1962.
7. М. Ф. Каширцева. «Геология рудных месторождений», № 6, 65 (1963).
8. О. И. Зеленова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицын. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», № 2, 68 (1969).
9. В. П. Воробьев, Г. В. Грушевой. «Геология рудных месторождений», VIII, № 3, 84 (1966).
10. М. Ф. Каширцева. «Советская геология», № 10, 51 (1964).
11. Л. С. Евсеева и др. В сб. «Вопросы прикладной радиогеологии». Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, стр. 326.
12. W. Finch. Geology of Epigenetic Uranium Deposits in Sandstone in the United States. «Geological Survey-Profess Paper», 538 (1967).
13. А. П. Виноградов. «Геохимия», № 7, 555 (1962).
14. А. И. Перельман. Геохимия ландшафта. М., «Высшая школа», 1966.

Исследование динамики паровых пузырьков при кипении воды на тонких проволоках в условиях естественной конвекции

В. И. СУББОТИН, С. П. КАЗНОВСКИЙ, С. К. КОРОТАЕВ,
В. Е. СВИРИДЕНКО, Ю. Ф. СЕЛИВАНОВ

УДК 621.181.021:621.039.534.23

При анализе процесса пузырькового кипения и построении теоретических моделей предполагается, что в отсутствие вынужденной конвекции тяготение является единственной силой, обуславливающей эвакуацию пара с поверхности кипения. В соответствии с этим

рассчитываются отрывные диаметры пузырьков и скорости движения пузырьков после отрыва.

Однако при проведении авторами исследований кипения жидкостей на проволоках в условиях естественной конвекции в некоторых случаях поведение паровых пузырей в момент