

УДК 550.42

## ПОВЕДЕНИЕ ИЗОТОПОВ $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ В ПРОЦЕССАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД С УРАНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУЛУКУЕВСКОЕ, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2019 г. И.В. Чернышев<sup>1,\*</sup>, В.Н. Голубев<sup>1,\*\*</sup>, А.В. Чугаев<sup>1,\*\*\*</sup>,  
Г.В. Манджиева<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Б.И. Гареев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Республика Татарстан

\*E-mail: cheriv1935@gmail.com

\*\*E-mail: golub238@gmail.com

\*\*\*E-mail: vassachav@mail.ru

\*\*\*\*E-mail: gilyanius@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2018 г.;  
Получена после доработки 13.01.2019 г.;  
Принята к публикации 08.02.2019 г.

Для оценки направленности и масштаба фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  при окислительном выветривании урановых минералов были изучены вариации изотопного состава урана в породах, минералах и трещинных водах, отобранных в карьере известного гидротермального уранового месторождения Тулукуевское (Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье). В изучавшемся блоке пород происходило выветривание содержащихся в этих породах тонковкрапленных урановых минералов под действием окислительных трещинных вод. Изотопный состав урана измерен в 22 пробах воды, 11 образцах минерализованных пород и 8 урановых минералах. Высокоточные ( $\pm 0.07\%$ , 2SD) измерения изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  проводились методом MC-ICP-MS с использованием двойного изотопного трасера  $^{233}\text{U}$ – $^{236}\text{U}$ . Установлены особенности распределения величин изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , общий диапазон вариаций  $\delta^{238}\text{U}$  в изученных породах и в воде лежит в пределах от  $-0.13$  до  $-1.0\%$  и от  $-0.22$  до  $-0.59\%$  соответственно. Взаимодействие трещинных вод с породами, вызывающее окисление  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$  и переход  $\text{U(VI)}$  в водную фазу, приводит к обогащению растворенного в воде урана изотопом  $^{235}\text{U}$  на  $0.15$ – $0.28\%$ . В процессе замещения настурана минералами  $\text{U(VI)}$  также происходит фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , выражающееся в обогащении ( $\sim 0.3\%$ ) легким изотопом  $^{235}\text{U}$  более поздних минеральных фаз  $\text{U(VI)}$ . Установлена корреляция величин  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Она показывает, что фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  и обогащение легким изотопом  $^{235}\text{U}$  водной фазы протекает параллельно с хорошо известным процессом сдвига равновесия в системе  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$  с образованием в воде избыточного содержания изотопа  $^{234}\text{U}$ . Процесс выщелачивания урана из урановых минералов, сопровождаемый образованием в воде избытка  $^{234}\text{U}$ , можно рассматривать как фактор, который контролирует фракционирование изотопов в системе  $^{238}\text{U}$ – $^{235}\text{U}$  и который необходимо в будущем учитывать при описании механизма фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в процессе окисления  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ . Фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , приводившее к изотопному «облегчению» урана в воде, имело определяющее значение для формирования в изучавшемся карьере сложной картины распределения величины  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . В нем помимо изотопного фракционирования, по-видимому, участвовали процессы изотопного обмена между ураном, растворенным в воде, и ураном, содержащимся в тонкодисперсных минералах. Изотопно легкий уран в воде мог принимать участие в формировании вторичных минералов  $\text{U(VI)}$  на нижнем уровне карьера.

**Ключевые слова:** фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , окислительные процессы, урановые месторождения, грунтовые воды

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274446-467>

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из малоизученных вопросов в геохимии изотопов урана — новой области исследований, остается направленность и масштаб фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в процессе окислительного взаимодействия воды с урансодержащими минералами.

Существование сдвига величины изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , происходящего при редукции урана из шести в четырехвалентное состояние, доказано в целом ряде геохимических и экспериментальных исследований, основанных на применении высокоточного MC-ICP-MS метода изотопного анализа урана (Stirling et al., 2007; Weyer et al., 2008; Bopp et al., 2009; Romaniello et al., 2013; Murphy et al., 2014; Basu et al., 2014 и др.). Редукция  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$  и сопровождающее этот процесс обогащение тяжелым изотопом  $^{238}\text{U}$  восстановленной фазы урана реализуется в различных геологических обстановках и, по-видимому, является основным фактором, определяющим вариации изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  глобального и локального характера. Направленность фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в процессе редукции урана согласуется с предполагаемым механизмом изотопного фракционирования, зависящего от «ядерного объема атомов» («nuclear volume effect») (Bigeleisen, 1996; Shauble, 2007; Shauble et al., 2009).

Как объекты изучения сдвигов в содержании изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  большой интерес представляют урансодержащие и особенно урановые минералы. В процессы их образования и последующего преобразования вовлечены большие массы природного урана, условия этих процессов (в частности, валентные состояния урана) могут быть сопоставлены с величиной наблюдаемых изотопных сдвигов. Кроме того, для урановых месторождений отчетливо видны перспективы использования изотопного состава урана в качестве генетического и экологического трасера (Andersen et al., 2017).

Одна из геологических обстановок, в которой происходит крупномасштабное фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , связана с образованием молодых низкотемпературных урановых месторождений «роллового» (или «песчаникового») типа. Тонкодисперсные урановые минералы четырехвалентного урана, осаждающиеся в процессе редукции  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$  на восстановительных барье-

рах из окисленных урансодержащих подземных вод, обогащены изотопом  $^{238}\text{U}$  относительно урана подземных вод (Голубев и др., 2013; Murphy et al., 2014; Placzek et al., 2016). Изотопный эффект аналогичной направленности наблюдается и при образовании гидротермальных урановых месторождений (Чернышев и др., 2014а, 2014б), которые, как было показано ранее в геохимических исследованиях (Наумов, 1978; Romberger, 1984; Cuney, Kyser, 2008), несут отчетливые признаки редукции урана  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$ , происходившей в остывающих гидротермальных растворах и контролировавшей отложение оксидов урана — настурана и уранинита.

Наряду с процессами образования урановых и урансодержащих минералов в земной коре широко проявлены процессы окислительного выветривания и растворения этих минералов. Эти процессы также сопровождаются фракционированием изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , однако направленность и масштаб фракционирования в этом случае пока известны менее определенно, чем для процессов минералообразования, протекающих в ходе редукции  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$ .

В ряде экспериментальных и геохимических исследований (Stirling et al., 2007; Hiess et al., 2012; Wang et al., 2015; Kolodny et al., 2017 и др.) в процессе взаимодействия вода (раствор)—урановый (урансодержащий) минерал, которое чаще всего сопровождается окислением  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ , наблюдалось фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  разной направленности: как в сторону изотопного «облегчения» растворенного (окисленного) урана, так и в сторону его изотопного «утяжеления». В любом случае величина изотопного эффекта относительно невелика и не превышает 0.4‰.

Одна из возможностей изучения сдвигов изотопного состава урана, вызванных окислением  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ , открывается при изучении урановых месторождений, находящихся в зоне аэрации подземных вод. В настоящей работе вариации изотопного состава урана изучены в породах, урановых минералах и трещинных водах, которые были отобраны в карьере, сформированном в результате отработки кондиционных руд известного гидротермального уранового месторождения Тулукуевское (Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье) в период 1972–1998 гг. В стенках карьера обнажаются содержащие редкую тонковкрапленную урановую минерализацию

вулканические породы, которые на отдельных участках представляют собой забалансовые урановые руды. Выветривание этих пород под воздействием окислительных трещинных вод, а также прямых атмосферных осадков, привело к практически полному окислению и замещению первичных урановых минералов (настурана и коффинита) минералами шестивалентного урана и частичному его перераспределению. Изотопный анализ урана в этих образованиях и взаимодействующих с ними вод можно рассматривать как изучение продуктов длительного природно-техногенного процесса, который позволяет оценить направленность и масштаб фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , связанного с окислительным преобразованием урановых минералов, выщелачиванием  $\text{U(VI)}$  и его переходом в растворенное состояние. Во всех образцах пород, минералах и пробах воды помимо изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  методом MC-ICP-MS измерялось также отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Предварительно было проведено электронно-микроскопическое изучение и диагностика вторичных урановых минералов, определен химический состав минералов, минерализованных пород и вод, получены Eh-и pH-характеристики.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Урановое месторождение Тулукуевское*

Месторождение Тулукуевское входит в состав Стрельцовского рудного поля (далее СРП) — одного из крупнейших в Азии по запасам урана (250 тыс. тонн, по данным (Самович, 2005)). СРП расположено в Восточном Забайкалье в пределах Монголо-Приаргунского вулканического пояса и территориально совпадает со Стрельцовской вулкано-тектонической структурой (Ищукова и др., 2005; Лаверов и др., 2012). Ее фундамент сложен раннепалеозойскими гранитогнейсами и позднепалеозойскими гранитоидами. Породы фундамента перекрываются верхнеюрской вулканогенно-осадочной толщей общей мощностью около 1200 м, которая заполняет кальдеру и включает вулканы различного состава (базальты, дациты, фельзиты). Урановые месторождения в СРП (всего их 19), имеющие возраст 135 млн лет (Чернышев, Голубев, 1996; Чернышев и др., 2016), локализованы, главным образом, в вулканогенно-осадочной толще кальдеры (месторождения Тулукуевское, Стрельцовское, Октябрьское и др.), а также в породах фунда-

мента, включая верхнепалеозойские граниты (месторождение Антей).

Месторождение Тулукуевское (Ищукова и др., 1998, 2005), которое отрабатывалось в период 1972–1998 гг., находится в центральной части СРП над валообразным поднятием кристаллического фундамента и контролируется зоной разломов северо-западного простирания. Основная масса руд штокверка месторождения залегает в фельзитах, в осадочно-туфогенных породах и в подстилающих их базальтах и трахидацитах. Руды месторождения по своей текстуре являются вкрапленными и тонкопротжилковыми. Урановые минералы рудной стадии представлены настураном и коффинитом при соотношении этих минералов примерно 15 : 1. Размер агрегатов и выделений урановых минералов в основном находится в диапазоне от 0.01 до 3 мм. Метасоматический настуран, широко распространенный в рудах месторождения, образует во вмещающих породах тонкодисперсные выделения и гнезда. С ним в небольших количествах часто ассоциирует тонкочешуйчатый молибденит, а также скопления гидрослюда и браннерита.

Вследствие глубокого эрозионного среза месторождение имело выход на поверхность коренных пород, что привело к образованию древней зоны окисления. Последняя имела мощность около 120 м и была полностью отработана в начальный период эксплуатации карьера (Ищукова и др., 2005). Зона окисления характеризуется вертикальной зональностью, чередованием подзон, различных по минеральному составу и содержащих минералы шестивалентного урана: водные оксиды, силикаты, фосфаты, уран-молибдаты и другие. В нижней своей части зона окисления сменяется (точнее, была представлена) подзоной вторичного обогащения (Белова и др., 1989). Большая часть урана, выносившегося в процессе окисления, сохранилась в пределах зоны окисления в виде переотложенных силикатов урана, урановых слюдок и гидроксидов урана.

### *Карьер месторождения Тулукуевское. Отбор образцов пород и проб воды*

Карьер месторождения Тулукуевское (далее ТК), сформированный в период 1972–1998 гг., в проекции на современную поверхность имеет форму овала, размер которого по длинной оси составляет 1170 м, по короткой — 950 м. Глубина карьера от поверхности достигает 220 м (рис. 1). Непосредственным объектом



нашего исследования являлся северо-западный сегмент карьера, где вскрывалась первая рудоносная зона. Среди пород, обнажающихся в стенках карьера в отдельных местах сохранились видимые зоны урановой минерализации, представленной измененными оксидами урана и минералами шестивалентного урана. Сами породы часто содержат тонковкрапленные вторичные минералы урана и в экономическом смысле являются забалансовыми урановыми рудами. В период эксплуатации ТК и в последующие годы окружающие породы взаимодействовали с окислительными подземными водами атмосферного происхождения, фильтрация которых наиболее интенсивно происходила вдоль трещин и разломов (Петров и др., 2008). Оно привело к выщелачиванию урана в виде  $\text{U(VI)}$ , к окислению первичных урановых минералов и образованию вторичных минералов урана.

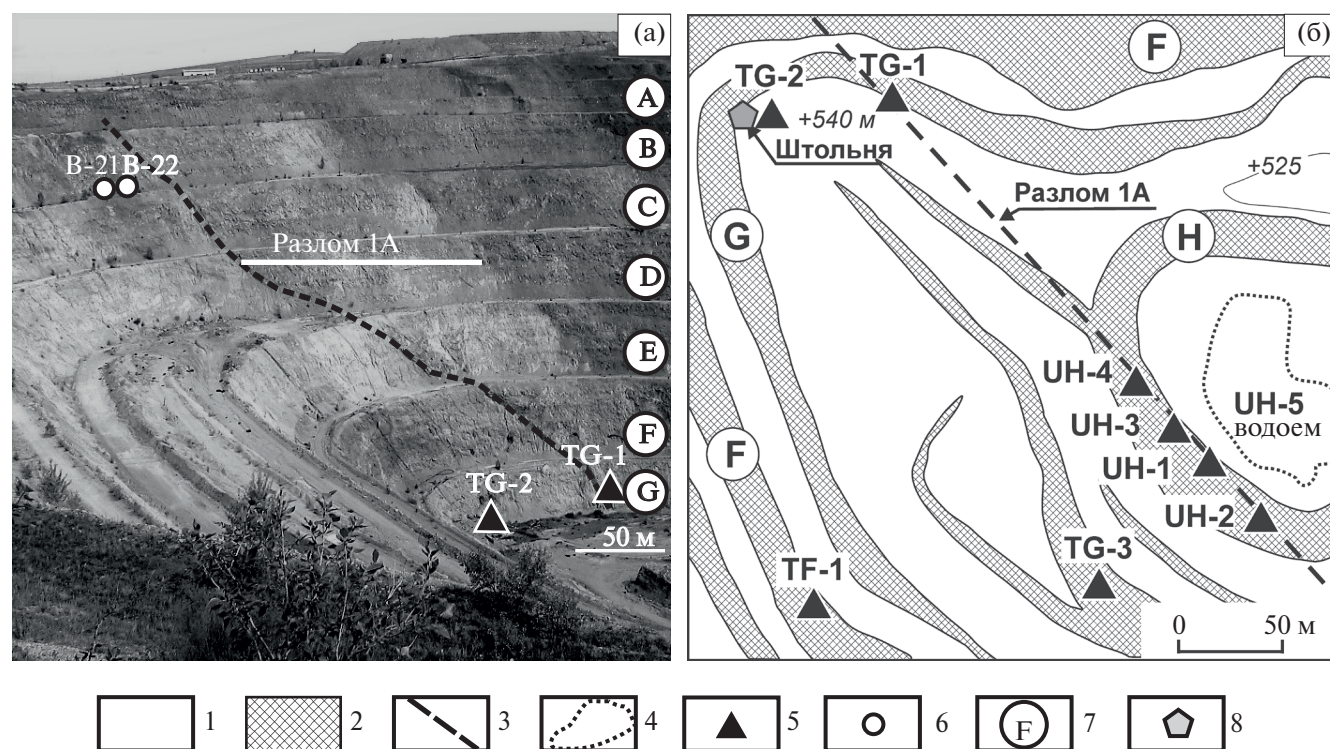
Возможность отбора из стенок карьера образцов пород, минералов и проб дренируемых трещинных вод обеспечивалась наличием на разных уровнях карьера берм (горизонтальных площадок), врезанных в стенки карьера через каждые 30 м (рис. 1). Опробование проводилось

в зоне крупного разлома 1А в северо-западном секторе карьера, где источники трещинных вод известны на уровнях (бермах) F, G и на самом нижнем уровне УН на глубине от поверхности 160, 190 и 220 м соответственно.

Отбор образцов минерализованных пород осуществлялся непосредственно в зоне источников воды и рядом с ними на расстоянии около одного метра. Изучались пробы, отобранные в 2004, 2009 и 2016 гг. Во все годы опробование приходилось на период времени август–сентябрь. Максимально полно пробы трещинных вод Тулкуевского карьера представлены в коллекции 2009 г. Из-за сезонных колебаний и снижения дебета до полного его исчезновения отдельные источники (например, TF-1, УН-2) в 2004 и 2016 гг. опробованы не были. Пробы воды отбирались также из придонного водоема (рис. 1б).

#### Воды трещинных источников

Согласно данным 7-летнего изотопного  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  мониторинга, трещинные воды ТК определенно имеют атмосферное происхождение (Дубинина и др., 2008). Их изотопный состав следует вариациям изотопного состава



**Рис. 1.** Расположение источников трещинных вод, мест отбора проб пород и вторичных минералов в карьере уранового месторождения Тулкуевское, Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье.

(а) — фотография северо-западной стенки карьера, (б) — карта-схема северо-западного участка карьера. 1 — площадки, занятые бермами; 2 — стенки карьера; 3 — разлом; 4 — придонный водоем; 5 — источники трещинных вод; 6 — места отбора вторичных урановых минералов; 7 — обозначение берм; 8 — устье штольни.

воды атмосферных осадков при смене времен года. В результате усреднения изотопного состава атмосферных вод в трещинном пространстве пород ТК диапазон значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  в воде дренируемых источников ТК существенно (на 1–1.5 порядка) сужается и для  $\delta D$  не превышает 8‰. На основании месячных колебаний значений  $\delta D$  в цитируемой выше работе проведены модельные расчеты времени пребывания вод в трещинном пространстве пород ТК. Для источников уровня УН, находящихся в зоне разлома 1А, это время составляет от 24 до 42 месяцев, а для воды источников более высоких уровней карьера F и G – от 3.5 до 60 месяцев. Минимальными значениями (3.5–16 месяцев) характеризуется источник TG-1, который, как и источник уровня УН, находится в зоне разлома (Дубинина и др., 2008).

Суммарная минерализация вод карьера в 8 из 9 изучавшихся источниках с учетом годовых колебаний характеризуется общим диапазоном значений 652–906 мг/л. Выделяется только источник TG-1 с минерализацией воды около 1350 мг/л (табл. 1). При общем диапазоне содержания урана 3.0–11.3 мкг/мл вода разных источников по суммарной минерализации отличается примерно в 2 раза. Такими же являются годовые отличия содержания урана, наблюдаемые в разные годы для од-

ного и того же источника. По химическому составу минерализация воды в карьере является карбонат-сульфат-хлоридно-натровой при высоких значениях окислительного потенциала Eh (от 390 до 470 мВ) и нейтрально-слабощелочных (от 6.8 до 8.2) значениях pH (табл. 1). Используя диаграмму состояния системы  $U-O_2-H_2O-CO_2$  (Langmuir, 1978), можно заключить, что, согласно вышеуказанным характеристикам, в трещинных водах карьера уран находится в шестивалентном состоянии в форме уранил-карбонатных комплексов.

#### Минерализованные породы

Среди изучавшихся пород ТК (табл. 2) преобладают игнимбриты трахидацитов. Два образца (TF-1/s и TG-3/s) представлены туфоконгломератами с прожилками и гнездами карбоната, присутствие которого определяет высокие величины потери при прокаливании образцов (П.п.п.) и резко повышенные содержания CaO и MgO по сравнению с образцами игнимбритов трахидацитов. Химический состав последних в целом отличается от лав трахидацитов, типичных для разреза Стрельцовой кальдеры, также повышенными (до 2.5 раз) значениями П.п.п. и содержаниями CaO и MgO, которые варьируют в зависимости от степени измененности (в первую очередь карбонатизации) породы.

**Таблица 1.** Химические характеристики трещинных вод, изливающихся на разных уровнях карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, по материалам опробования в 2004, 2009 и 2016 гг.

Источник/ образец	Место отбора	2004 г.			2009 г.			2016 г.		
		Минерализация, мг/л	Eh, мВ	pH	Минерализация, мг/л	Eh, мВ	pH	Минерализация, мг/л	Eh, мВ	pH
TF-1	Уровень F	-	-	-	635	451	7.4	-	-	-
TG-1	Уровень G	1334	440	7.2	1378	451	7.6	1351	454	7.0
TG-2	То же	887	445	7.6	882	437	7.7	873	472	6.8
TG-3	– “ –	652	447	7.3	693	467	7.7	-	-	-
УН-1	Уровень УН	761	451	7.4	850	452	8.0	783	432	7.6
УН-2	То же	-	-	-	838	457	7.6	-	-	-
УН-3	– “ –	817	450	8.0	906	445	7.6	853	476	7.1
УН-4	– “ –	805	451	7.4	882	435	7.8	798	445	7.8
УН-5	Водоем на дне карьера	816	456	7	78	432	7.6	844	447	7.5

*Примечание.* Прочерк означает, что в данный год источник воды не опробовался ввиду отсутствия дебета.

**Таблица 2.** Содержание породообразующих оксидов в минерализованных породах, отобранных из мест излияния трещинных вод (источников) на различных уровнях карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле

Источник/ образец	Характеристика образца	Содержание, мас. %											
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	П.п.п.
TF-1/s	Туфоконгломераты. Из водонасыщенного участка источника	61.57	10.97	7.92	1.59	3.48	0.095	0.27	1.66	0.41	0.08	<0.02	11.79
TG-1/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника	63.28	12.95	5.21	0.51	3.86	0.049	3.43	2.98	0.47	0.08	0.11	6.78
TG-1/s	Интенсивно измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника	63.59	16.79	1.89	0.45	3.54	0.036	4.10	4.11	0.57	0.12	0.10	4.35
TG-3/s	Мелкогалечные туфоконгломераты, рассеченные карбонатной жилой. Из водонасыщенного участка источника	33.96	4.34	22.39	7.09	1.72	0.514	0.96	0.56	0.09	0.03	<0.02	27.75
UH-1/s	Слабо измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, из зоны разлома 1А	66.45	15.91	1.48	0.49	2.96	0.034	4.07	3.89	0.55	0.11	0.12	3.62
UH-2/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника, из зоны разлома 1А	66.51	16.53	0.89	0.30	3.56	0.017	4.14	4.64	0.56	0.13	<0.02	2.42
UH-2/s	Слабо измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, в узле пересечения разломов 1А и 2В	64.69	16.62	2.08	0.40	2.57	0.018	4.52	4.49	0.55	0.11	<0.02	3.63
UH-3/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника, из зоны разлома 1А	62.65	17.04	1.81	0.54	4.22	0.048	3.96	4.20	0.65	0.14	0.13	4.28
UH-3/s	Интенсивно измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, из зоны разлома 1А	63.14	16.66	1.49	0.57	4.27	0.049	3.43	4.48	0.65	0.13	0.24	4.55
UH-4/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника, из зоны разлома 1А	62.91	16.19	2.35	0.62	3.42	0.033	3.10	4.82	0.63	0.14	0.40	5.00
UH-4/s	Интенсивно измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, из зоны разлома 1А	64.21	16.05	1.69	0.54	3.68	0.032	3.00	4.59	0.65	0.14	0.20	4.83

*Примечание.* Определения содержаний оксидов выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре PANalytical Axios max Advanced (Нидерланды) в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН А.И. Якушевым.



Широко варьирующее (6–212 мкг/г) содержание U в изучавшихся породах отражает неравномерное распределение тонковкрапленной урановой минерализации, но частично может быть следствием гипергенного его перераспределения в результате взаимодействия вода–порода. В настоящей статье используется термин «минерализованные породы», объединяющий все изученные вулканические породы ТК, на которые наложена урановая минерализация, независимо от состава самих минералов, времени и механизма их образования.

В изучаемых породах ТК наряду с околорудными изменениями фиксируются более поздние процессы древнего и современного выветривания (Белова и др., 1989; Ишукова и др., 2005; Петров и др., 2008). Глубина древних окислительных изменений определяется положением древнего уровня грунтовых вод (около 120 м от поверхности), а его понижение, происходившее во время отработки карьера, сопровождалось развитием современных окислительных процессов. В стенках карьера на всех его уровнях наблюдается зональность пород, которая определяется развитием трещиноватости, а в конечном счете — интенсивностью изменений и содержанием в породах вышеупомянутых вторичных минералов. На нижнем УН-уровне карьера в зоне разлома 1А, в которой сосредоточены источники изучаемых трещинных вод (рис. 1), прослеживается зона наиболее интенсивных преобразований пород.

Тонковкрапленная минерализация, выявляемая с помощью радиографии, была в отдельных образцах изучена под электронным микроскопом с ЭДС-микрозондом. Изучение показало, что в игнимбритах трахидацитов G-уровня первичные урановые минералы не сохранились, а уран находится преимущественно в форме продуктов их изменения — гидронастурана и уранофана, в массе которых присутствуют микровыделения водных молибдатов уранила — иригинита и молуранита. В трахидацитах самого нижнего УН-уровня выделения уранофана, наоборот, имеют второстепенный характер, а иригинит является главным урансодержащим минералом. Он находится в ассоциации с другими молибдатами — повеллитом и ферримолибдитом, а также с гипсом. Преобладание иригинита среди современных минеральных новообразований шестивалентного урана в породах УН-уровня ТК связано с U-Mo составом первичных руд

нижней части месторождения Тулукуевское. При их гипергенном преобразовании, протекающем под действием трещинных и поровых вод, наряду с окислением настурана и коффинита, происходит окисление молибденита (и пирита) и последующее образование вышеупомянутых минералов шестивалентных U и Mo. Локальные концентрации сульфат-иона в фильтрующейся воде, достаточные для образования гипса, могли возникать при окислении серы молибденита во вкрапленных скоплениях настуран-молибденитовой минерализации. Другим источником сульфат-иона могли служить достигающие нижних уровней карьера соленасыщенные окислительные воды.

#### *Вторичные урановые минералы*

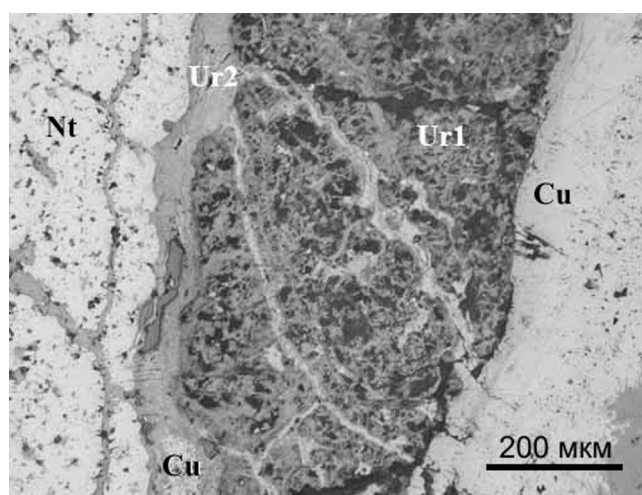
Анализирувавшиеся нами вторичные урановые минералы были выделены из образцов, отобранных на двух участках месторождения Тулукуевское. Образец С-77, отобранный Л.Н. Беловой в карьере из зоны окисления богатых настуран-коффинитовых руд еще в начальный период отработки месторождения, был получен нами из ее авторской коллекции. Этот образец представляет собой крупный штуф размером около 6 × 10 см. Положение этого образца соответствует сегодняшнему С-уровню карьера. Отбор обр. В-21 и В-22 произведен из стенки северо-западного сектора, когда карьер был уже полностью сформирован. Образцы В-21 и В-22 локализованы в крутопадающих минерализованных трещинах, которые прослеживаются в стенке карьера на уровне В. Для диагностики урановых минералов все перечисленные образцы были подвергнуты электронно-микроскопическому и микрозондовому (ЭДС) изучению.

Из перечисленных образцов для изучения изотопного состава урана были выделены локальные минеральные микропробы (см. ниже табл. 5). В обр. С-77 они соответствуют диагностированным минеральным фазам — настурану, гидронастурану, уранофану и кюри-ту. На микрофото аншлифа (рис. 2) отчетливо видны пространственные соотношения этих минералов, определяемые последовательностью их образования. Настуран представлен окисленной мелкосферолитовой разностью (проба С-77-1). В этой пробе помимо настурана в качестве примеси содержится гидронастуран. Последний развивается по окисленному настурану, выполняя в нем трещинки

и межзерновое пространство. В гидронастуране, который представлен пробой С-77-4, по сравнению с настураном существенно (на 20%) ниже содержание урана и сумма оксидов, а содержание СаО примерно в 2 раза выше. Гидронастуран замещается уранофаном-1, образующим мелкочаеистый агрегат. Под электронным микроскопом при больших увеличениях он наблюдается в виде игольчатых и пластинчатых выделений. Проба С-77-3 примерно на 95% состоит из уранофана-1, в котором, возможно, присутствуют включения кюрита и уранофана-2. Окисленный настуран, гидронастуран и уранофан-1 пересекаются прожилками, сложенными кюритом и уранофаном-2 (рис. 2). Последние две фазы помимо прожилков образуют также мелкие (1–3 мкм) обособления в межзерновом пространстве окисленного мелкосферолитового настурана. Под электронным микроскопом отчетливо видно кристаллическое строение кюрита. Отдельные его участки существенно отличаются по величине отношения  $\text{U}/\text{Pb}$ . Примесь других элементов в кюрите крайне незначительна. Уранофан-2 в прожилках с кюритом образует массивные агрегаты, сложенные игольчатыми и таблитчатыми кристаллами. Кюрит и уранофан-2 представлены соответственно пробами С-77-2 и С-77-5.

В образцах В-21 и В-22, из которых для изотопного анализа урана были выделены три минеральные микропробы (см. ниже табл. 5), урановые минералы представлены гидронастураном (обр. В-21) и уранофаном (обр. В-21 и В-22). Гидронастуран образует плотные массы черного цвета с метаколлоидной структурой. Уранофан в обр. В-21 наблюдается в виде пластинчатых кристаллов, а в обр. В-22 он представлен агрегатами волокнистого и радиально-лучистого строения.

Процессы окислительного выветривания руд и минерализованных вмещающих пород на месторождении Тулукуевское подразделяются на два этапа (Петров и др., 2008): 1) формирование древней зоны окисления и 2) современные процессы окислительного выветривания, протекающие с начала отработки карьера. Возраст первичной урановой минерализации составляет  $135.5 \pm 1$  млн лет (Чернышев и др., 2016). Используя полученные в настоящей работе данные о распределении величины  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в объектах ТК, мы сделали попытку численно оценить возраст древней зоны окисления, поскольку сдвиги



**Рис. 2.** Микрофото обр. С-77, взятого из древней зоны окисления уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье. Прожилки, выполненные кюритом (Cu) и уранофаном-2 (Ur2), пересекают ранее образованные минералы: окисленный настуран (Nt) и уранофан-1 (Ur1). BSE-изображение.

изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (табл. 3, 4, 5) несут определенную геохронологическую информацию. В минералах обр. С-77 значения коэффициента  $K_{234/238}$ , смысл которого поясняется в следующем разделе статьи, существенно ближе к равновесному по сравнению со значениями  $K_{234/238}$  для всех без исключения проб трещинных вод и большинства минерализованных пород. Это дает основание предположить, что: 1) протекавшие в верхних уровнях месторождения процессы образования вторичных урановых минералов были существенно древнее окислительных преобразований, которым подвергались урановые руды и минерализованные породы в период отработки месторождения и формирования карьера; 2) измеренные содержания изотопа  $^{234}\text{U}$  во вторичных минералах обр. С-77 являются «остаточными», т.е. сохранившимися к настоящему времени после распада этого изотопа, протекавшего с момента образования древней зоны окисления. Для возрастной оценки примем, что начальное значение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в минералах древней зоны окисления, к которой принадлежит обр. С-77, было равно наибольшему из значений, установленных в изученных нами объектах ТК, а именно  $10.86 \times 10^{-5}$  (или  $K_{234/238} \approx 2.0$ ) (табл. 3). При этом, как показывает расчет, значение  $5.780 \times 10^{-5}$  (или  $K_{234/238} = 1.052$ ) — максимальное среди измеренных для минеральных фаз обр. С-77, должно было достигнуть своей



**Таблица 3.** Величины изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  и общее содержание U в трещинных водах, изливающихся на разных уровнях карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, по материалам опробования в 2004, 2009 и 2016 гг.

Источ- ник воды/ образец	Место отбора	2004 г.					2009 г.					2016 г.				
		U, мкг/мл	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$ , ‰	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ( $\times 10^5$ )	$K_{234/238}$	U, мкг/мл	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$ , ‰	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ( $\times 10^5$ )	$K_{234/238}$	U, мкг/мл	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$ , ‰	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ( $\times 10^5$ )	$K_{234/238}$
TF-1	Уровень F	-	-	-	-	-	9.1	137.807	-0.22	8.81	1.603	-	-	-	-	-
TG-1	Уровень G	5.5	137.787	-0.36	9.12	1.659	11.3	137.803	-0.25	8.61	1.566	5.6	137.776	-0.44	8.70	1.583
TG-2	То же	3.0	137.781	-0.41	10.86	1.976	5.8	137.804	-0.24	9.65	1.756	3.8	137.785	-0.38	9.87	1.796
TG-3	– “ –	4.6	137.792	-0.33	9.12	1.659	7.2	137.804	-0.24	8.07	1.468	-	-	-	-	-
УН-1	Уровень УН	6.8	137.779	-0.42	7.90	1.437	10.9	137.787	-0.36	7.37	1.341	6.9	137.776	-0.44	7.46	1.357
УН-2	То же	-	-	-	-	-	10.9	137.790	-0.34	7.37	1.341	-	-	-	-	-
УН-3	– “ –	7.3	137.758	-0.57	7.93	1.443	10.8	137.792	-0.33	7.42	1.351	6.5	137.767	-0.51	7.61	1.384
УН-4	– “ –	6.8	137.755	-0.59	8.14	1.481	10.9	137.784	-0.38	7.46	1.357	8.1	137.763	-0.54	7.45	1.355
УН-5	Водоем на дне карьера	5.6	137.777	-0.44	8.81	1.603	10.0	137.792	-0.33	7.83	1.424	4.0	137.791	-0.33	7.60	1.383

*Примечание.* Погрешности измерений составляют:  $\pm 0.010$  (2SD) (или 0.07 ‰) для  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и не более  $\pm 3\%$  (2SD) для  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Результаты измерений отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  нормализованы по значению  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.837 \pm 0.015$  в стандартном обр. CRM-112A (Richter et al., 2010). Коэффициент  $K_{234/238}$  – отношение измеренного значения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  к равновесному  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (5.497 \pm 0.019) \times 10^{-5}$  (Cheng et al., 2013). Общее содержание U измерялось масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления. Прочерк означает, что в данный год источник воды не опробовался ввиду отсутствия дебета.

**Таблица 4.** Величины изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  и общее содержание U в минерализованных породах, отобранных из мест излияния трещинных вод (источников) на различных уровнях карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле

Источник/ образец	Характеристика образца	U, мкг/г	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$ , ‰	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ( $\times 10^5$ )	$K_{234/238}$
TF-1/s	Туфоконгломераты. Из водонасыщенного участка источника	12	137.801	-0.26	6.895	1.254
TG-1/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника	113	137.816	-0.15	5.068	0.922
TG-1/s	Интенсивно измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника	135	137.818	-0.14	4.482	0.815
TG-3/s	Мелкогалечные туфоконгломераты, рассеченные карбонатной жилой. Из водонасыщенного участка источника	6	137.819	-0.13	5.667	1.031
UH-1/s	Слабо измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, из зоны разлома 1А	80	137.739	-0.71	4.722	0.859
UH-2/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника, из зоны разлома 1А	13	137.785	-0.38	6.375	1.160
UH-2/s	Слабо измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, в узле пересечения разломов 1А и 2В	10	137.788	-0.36	6.002	1.092
UH-3/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника, из зоны разлома 1А	42	137.755	-0.59	5.579	1.015
UH-3/s	Интенсивно измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, из зоны разлома 1А	67	137.744	-0.67	5.970	1.086
UH-4/ns	Игнимбриты трахидацитов. В 1 м от источника, из зоны разлома 1А	180	137.698	-1.01	5.790	1.053
UH-4/s	Интенсивно измененные игнимбриты трахидацитов. Из водонасыщенного участка источника, из зоны разлома 1А	212	137.706	-0.95	4.367	0.795

**Примечание.** Погрешности измерений составляют:  $\pm 0.010$  (2SD) (или 0.07 ‰) для  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и не более  $\pm 3\%$  (2SD) для  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Результаты измерений отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  нормализованы по значению  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.837 \pm 0.015$  по стандартному образцу CRM-112A (Richter et al., 2010). Коэффициент  $K_{234/238}$  — отношение измеренного значения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  к равновесному  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (5.497 \pm 0.019) \times 10^{-5}$  (Cheng et al., 2013). Общее содержание U измерялось масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления.

**Таблица 5.** Величины изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  во вторичных урановых минералах месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле

Номер образца	Характеристика образца	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$ , ‰	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ( $\times 10^5$ )	$K_{234/238}$
C-77-1	Окисленный и частично гидратированный настуран	137.874	0.27	5.466	0.994
C-77-4	Гидронастуран+ургит	137.870	0.24	5.538	1.007
C-77-3	Уранофан-1	137.855	0.13	5.546	1.009
C-77-2	Кюрит	137.836	-0.01	5.589	1.017
C-77-5	Уранофан-2	137.831	-0.04	5.780	1.052
B-21	Гидронастуран	137.821	-0.12	5.324	0.969
B-21	Уранофан	137.759	-0.57	5.439	0.990
B-22	Уранофан	137.763	-0.54	5.419	0.986

**Примечание.** Погрешности измерений составляют:  $\pm 0.010$  (2SD) (или 0.07 ‰) для  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и не более  $\pm 3\%$  (2SD) для  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Результаты измерений отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  нормализованы по значению  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.837 \pm 0.015$  по стандартному образцу CRM-112A (Richter et al., 2010). Коэффициент  $K_{234/238}$  — отношение измеренного значения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  к равновесному  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (5.497 \pm 0.019) \times 10^{-5}$  (Cheng et al., 2013).

величины примерно через 900 тыс. лет. Эту цифру можно принять в качестве нижнего предела возраста древних процессов окислительного выветривания руд на месторождении Тулукуевское. Учитывая рассмотренные выше особенности образцов (пространственная разобщенность и минеральный состав), нельзя исключать, что вторичные минералы в обр. В-21 и В-22 образовались позднее, чем в обр. С-77.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основой высокоточного измерения изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  является метод многоколлекторной ICP-масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой MC-ICP-MS с использованием двойного изотопного трасера  $^{233}\text{U}$ — $^{236}\text{U}$  для корректирования результатов измерений на эффект приборной масс-дискриминации изотопов урана (Stirling et al., 2007). Применявшиеся в настоящей работе конкретные методики изотопного анализа подробно описаны в статьях (Чернышев и др., 2014а; Манджиева и др., 2018). MC-ICP-MS анализ осуществляется из растворов, содержащих уран, который хроматографически отделяли при химической подготовке образцов от других элементов. Измерение отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  методом MC-ICP-MS, не требующее применение двойного трасера, проводилось из отдельной (не трасированной) аликвоты образца.

### *Химическая подготовка образцов*

Все процедуры, связанные с химической подготовкой образцов природных вод, горных пород и урановых минералов, выполнены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН.

Для анализа изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в воде отбирались соответственно две отдельные аликвоты. Они очищались от твердых нерастворимых частиц, затем упаривались, а полученный солевой осадок переводился в раствор путем обработки его 7.5 М  $\text{HNO}_3$  в течение 2–3 часов. К одной из аликвот, используемой для измерения отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , еще до упаривания раствора добавлялся двойной трасер  $^{233}\text{U}$ — $^{236}\text{U}$ . Хроматографическое выделение урана проводилось на полипропиленовых колонках, заполненных анионообменной смолой Bio-Rad AG 1  $\times$  8 (200–400 меш, объемом 1.4 см<sup>3</sup>).

Загрузка препарата в колонки и элюирование осуществлялись в 7.5 N  $\text{HNO}_3$ , тогда как сбор фракции U — в  $\text{H}_2\text{O}$ . Собранный фракция U упаривалась, а затем растворялась в 3%  $\text{HNO}_3$  до получения концентрации U, необходимой для последующего изотопного анализа.

При анализе пород (Манджиева и др., 2018) навески проб, составлявшие 0.5–1.0 г, разлагались с помощью СВЧ-печи (ETHOS PLUS, Milestone) в течение 30 мин в смеси концентрированных кислот  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  (4 : 1) при температуре 180°C. Непосредственно перед разложением добавлялся двойной трасер  $^{233}\text{U}$ — $^{236}\text{U}$ , что позволяло учесть возможное фракционирование изотопов U в процессе всей химической подготовки пробы. Для получения моноэлементных препаратов U применялась трехстадийная ионообменная хроматография. На первой стадии происходило отделение U от основных породообразующих элементов. Процедура осуществлялась в последовательно сменяемых средах 7 М  $\text{HNO}_3$  и 6 М  $\text{HCl}$  на хроматографической колонке, заполненной объемом 1.8 см<sup>3</sup> анионита AG-1  $\times$  8 (200–400 меш). Вторая стадия заключалась в отделении U от ряда рассеянных элементов, включая Th. Для этой цели использовалась хроматографическая колонка с катионообменной смолой AG 50W  $\times$  8 (200–400 меш.) объемом 2.0 см<sup>3</sup>. Выделение U проводилось в 2.3 М  $\text{HCl}$ . Третья стадия связана с использованием специализированной смолы UTEVA ( $V = 0.04$  см<sup>3</sup>), с помощью которой в среде 3 М  $\text{HNO}_3$  происходила доочистка U. Реализованная методика была аттестована с помощью стандартных растворов U и Th, а также различных по составу горных пород. Она обеспечила получение препаратов U высокой чистоты при минимальных (< 20%) потерях U.

Химическая подготовка урановых минералов сводилась к растворению микропроб массой 0.02–0.04 мг в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , в которой они выдерживались в герметично закрытых виалах в течение 1–2 ч при температуре около 150°C. После разложения пробы отбирались две аликвоты, которые использовались для измерения отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Двойной трасер  $^{233}\text{U}$ — $^{236}\text{U}$  добавлялся к одной из отобранных аликвот до процедуры ионообменной хроматографии. Дальнейшие химические процедуры, включая три стадии хроматографического выделения



урана, были аналогичны вышеописанным для анализа пород.

#### Масс-спектрометрические измерения

Измерения изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  проводились в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН (г. Москва) на масс-спектрометре NEPTUNE (ThermoFinnigan, Германия) и в лаборатории изотопной геохимии и стратиграфии ИГиНГТ КФУ (г. Казань) на масс-спектрометре NEPTUNE PLUS, оборудованном J-интерфейсом (ThermoFinnigan, Германия). На обоих приборах применялась единая методика анализа изотопного состава U, подробно описанная ранее (Чернышев и др., 2014а).

Измерения проводились в режиме мокрой плазмы с введением растворов образцов в плазменную горелку с помощью кварцевого распылителя. Интенсивность ионного тока  $^{238}\text{U}^+$  была не ниже 30 В (при  $R = 10^{11}$  Ом), что обеспечивало интенсивность ионных токов  $^{235}\text{U}^+$  (~0.3 В) и  $^{234}\text{U}^+$  ( $\geq 0.002$  В). Количество добавляемого к образцам двойного трасера  $^{233}\text{U}$ – $^{236}\text{U}$  соответствовало интенсивности  $^{233}\text{U}^+$  и  $^{236}\text{U}^+$  около 0.6 В. Помимо ионных токов пяти изотопов урана, измерялись необходимые для контроля интерференционных наложений интенсивности фоновых ионных токов на массах 237 и 239 м/е. В ходе изотопных анализов отношение интенсивностей  $^{232}\text{Th}^+ / ^{238}\text{U}^+$  было менее  $1 \times 10^{-5}$ . Корректирование результатов измерений отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  на эффект приборной масс-дискриминации осуществлялось по величине опорного отношения  $^{236}\text{U}/^{233}\text{U} = 1.03183 \pm 2$  в трасере, определенной по результатам анализа стандартного образца CRM-112A, для которого мы принимали значение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.837 \pm 0.015$  (Richter et al., 2010).

Методика измерения изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (Чернышев и др., 2010) включает в себя одновременное измерение на коллекторах Фарадея интенсивностей ионных токов изотопов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}$ , а также контроль фоновых сигналов на массах 239 ( $^{238}\text{U}\text{H}^+$ ) и 237 (фон рассеянных ионов). При рабочей интенсивности ионных токов  $^{238}\text{U}^+$  30–40 В измерявшийся сигнал  $^{234}\text{U}^+$  составлял около 2 мВ. Изотопное отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в ходе анализа корректировалось на масс-дискриминацию прибора по опорному отношению  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

Долговременная воспроизводимость результатов измерений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  по данным анали-

зов стандартного образца IRMM-3184, а также образцов-мониторов природного урана составила  $\pm 0.07\%$  (2SD). В период выполнения настоящей работы анализировался стандартный образец IRMM-3184, по которому было получено значение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.688 \pm 11$  (2SD),  $N = 9$ . Воспроизводимость единичного результата измерения изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в долговременной серии параллельных анализов двух опорных образцов природного урана УР-1 и С-85/67, прокальброванных относительно стандартного образца CRM-112A, составила  $\pm 2.7\%$  (2SD).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

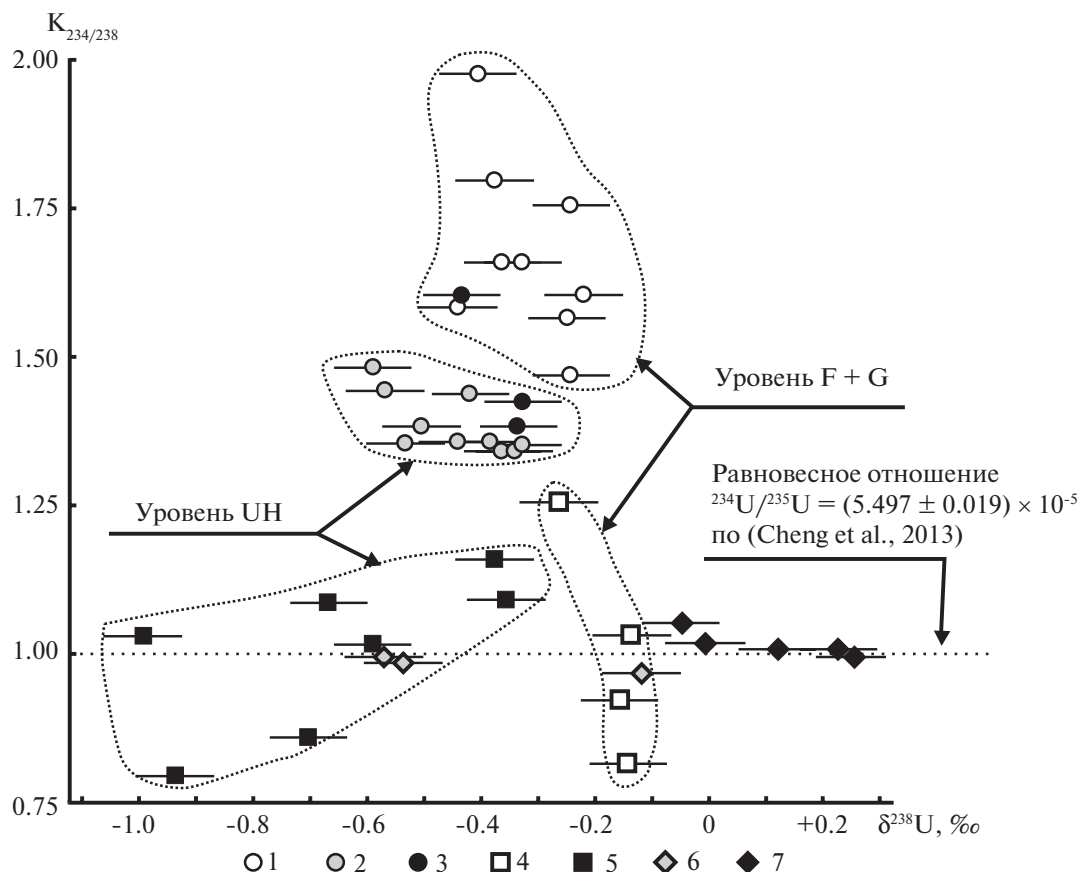
Изотопный состав U измерен в 22 пробах воды (табл. 3), 11 образцах минерализованных пород (табл. 4) и 8 урановых минералах (табл. 5). В таблицах и на графиках измеренные значения изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  дополнительно представлены в относительных единицах  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$ , соответственно:

$$\delta^{238}\text{U} = \left[ \frac{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{обр}}}{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{ст}}} - 1 \right] \times 1000 \text{ ‰},$$

$$K_{234/238} = \frac{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{обр}}}{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{р}}},$$

где  $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{обр}}$  и  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{обр}}$  – измеренные величины изотопных отношений в образце;  $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{ст}}$  – отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в стандартном образце CRM-112A, принимаемое по данным работы (Richter et al., 2010), равным  $137.837 \pm 0.015$ ;  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{р}}$  – отвечающее вековому равновесию отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = (5.497 \pm 0.019) \times 10^{-5}$  из работы (Cheng et al., 2013). Кроме того, при обсуждении результатов используется величина изотопного сдвига  $\Delta\delta^{238}\text{U}$ , представляющая собой взятую по абсолютной величине разность двух значений  $\delta^{238}\text{U}$ , относящихся к индивидуальным образцам, средним значениям и т.д.

Полученные результаты представлены на обобщенном графике (рис. 3). Рассчитанные для отдельных групп образцов средние значения  $\delta^{238}\text{U}$  в совокупности с характеристиками разброса  $\pm 1\text{SE}$  (табл. 6) позволяют оценить значимость наблюдаемых различий величины отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . Область отбора воды и минерализованных пород, как видно из схемы карьера (рис. 1), расположе-



**Рис. 3.** Диаграмма, обобщенно показывающая соотношение значений  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  в воде, минерализованных породах и вторичных урановых минералах карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье.

1 – трещинные воды уровней F и G; 2 – трещинные воды уровня УН; 3 – вода придонного водоема; 4 – породы уровней F и G; 5 – породы уровня УН; 6 – вторичные урановые минералы уровня В; 7 – вторичные урановые минералы обр. С-77 из древней зоны окисления.

Приведенный на диаграмме масштаб погрешности определения  $\delta^{238}\text{U}$  соответствует  $\pm 0.07\text{‰}$ . Масштаб погрешности  $K_{234/238}$ , составляющий  $\pm 3.0\text{‰}$ , на диаграмме не превышает размер условных символов.

на в нижней его части, где можно выделить верхний (бермы F+G) и нижний (берма УН) уровни.

#### *Вода трещинных источников (табл. 3)*

Общее содержание U в трещинных водах, в диапазоне значений 3.0–11.3 мкг/мл, зависит от положения источников воды в разрезе стенок опробованного сегмента ТК и времени (года) отборки пробы. При этом вода из источников, расположенных на (F + G)-уровне карьера, в среднем характеризуется более низким содержанием урана по сравнению с таковой на нижнем УН-уровне. Содержание урана в воде источников, опробованных в 2004 г. и 2016 г. примерно в 1.5 раза ниже, чем в пробах воды отбора 2009 г., когда наблюдался максимальный дебет воды в источниках. Величина изо-

топного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в среднем существенно выше в воде источников на верхних уровнях карьера ( $K_p = 1.468\text{--}1.976$ ) по сравнению с источниками на нижнем уровне (1.341–1.481). Изотопное отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в уране трещинных вод находится в узком, но аналитически значимом диапазоне значений  $\delta^{238}\text{U}$  (от  $-0.22$  до  $-0.59\text{‰}$ ). Изотопные отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  коррелируют с общим содержанием урана.

#### *Вода придонного водоема (табл. 3)*

Содержание урана в воде придонного водоема карьера варьирует, но не выходит за рамки колебаний этой величины в трещинных водах, опробованных в тот же период времени, что и вода водоема. Более значительными оказываются годовые колебания. Так, содержа-

ние урана в воде водоема в 2009 г. (т.е. в год наибольшего дебета трещинных вод) примерно в 2 раза превышает таковое, измеренное в пробах воды, отобранных в 2004 г. и в 2016 г. Масштаб годовых колебаний изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в воде водоема различен. Значения  $\delta^{238}\text{U}$  в пробах воды, отобранных в 2004, 2009 и 2016 гг., составляют  $-0.44$ ,  $-0.33$  и  $-0.34\text{‰}$  соответственно и максимально различаются на величину  $0.11\text{‰}$ , которая всего в 1.5 раза превышает аналитическую погрешность. Гораздо сильнее в тех же трех пробах воды водоема варьирует величина отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : годовое различие достигает 14% при аналитической погрешности  $\pm 0.3\%$ . Как и в случае содержания U, величина отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в воде придонного водоема не выходит за рамки разброса значений  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в воде трещинных вод, опробованных в том же году.

*Минерализованные породы стенок карьера (табл. 4)*

Содержание U в породах стенок карьера из-за присутствия тонкодисперсных урановых минералов достаточно высокое и варьирует больше, чем на порядок: от 6 до 212 мкг/г. Размах вариаций величины изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в породах почти вдвое шире, чем в водах ТК:  $\delta^{238}\text{U}$  варьирует от  $-0.13$  до  $-1.0\text{‰}$ . Вариации величины  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в породах по сравнению с водами, наоборот, имеют более узкий диапазон:  $K_{234/238} = 0.795\text{--}1.254$ . При этом породы в отличие от вод обладают не только избытком ( $K_{234/238} > 1$ ), но и дефицитом ( $K_{234/238} < 1$ ) содержания изотопа  $^{234}\text{U}$  относительно равновесного. В породах, как и для трещинных вод, наблюдается различная по характеру корреляция изотопных отношений с общим содержанием урана.

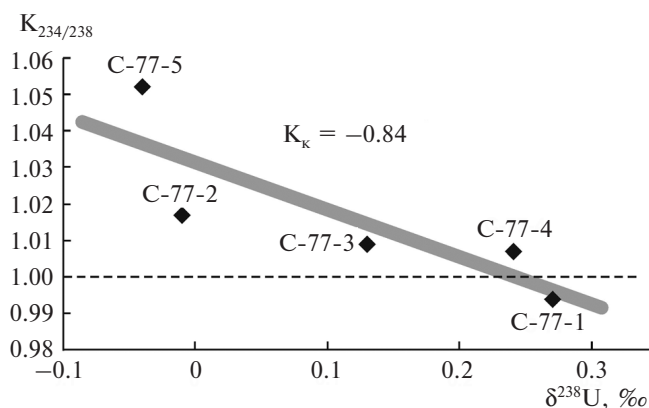
*Вторичные урановые минералы (табл. 5)*

Образцы изучавшихся вторичных минералов урана отобраны исключительно в верхней части карьера или собственно месторождения Тулукуевское. Их положение по вертикали соответствует бермам В и С. Среди объектов, изученных нами в ТК, минералы ранее отработанной зоны окисления первичных промышленных урановых руд главного рудного тела Тулукуевского месторождения (уранофан, кюрит, окисленный гидратированный настуран) характеризуются наиболее высокими значениями отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ( $\delta^{238}\text{U}$  от

$-0.04$  до  $+0.27\text{‰}$ ). В то же время величина изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  во вторичных урановых минералах ТК по сравнению с породами и водами варьирует в гораздо меньшей степени. Коэффициент  $K_{234/238}$  находится в пределах значений  $0.969\text{--}1.05$ , указывая как на небольшой дефицит, так и на избыток изотопа  $^{234}\text{U}$  относительно его равновесного содержания.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сначала обратимся к результатам, полученным по вторичным минералам. В образце С-77 общий сдвиг  $\Delta\delta^{238}\text{U}$  величины изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  составляет  $0.31\text{‰}$ , а значения  $\delta^{238}\text{U}$  в конкретных минеральных фазах показывают обратную корреляцию со значениями  $K_{234/238}$  (рис. 4) с коэффициентом корреляции  $K_k = -0.84$ . Интересно отметить, что последовательность расположения точек относительно друг друга по обеим осям и вдоль линии корреляции оказалась соответствующей минералогически установленной последовательности образования минеральных фаз. Наиболее тяжелые значения  $\delta^{238}\text{U}$  и в то же время наиболее близкие к единице величины  $K_{234/238}$  показывает окисленный настуран (соответственно  $0.27\text{‰}$  и  $0.994$ ) и гидронастуран ( $0.24\text{‰}$  и  $1.007$ ). Наиболее легкие значения  $\delta^{238}\text{U}$  и одновременно наиболее отличающиеся от единицы (т.е. неравновесные) величины  $K_{234/238}$  характерны для самых поздних фаз — кюрита (соответственно  $-0.01\text{‰}$  и  $1.017$ ) и уранофана-2 ( $-0.04\text{‰}$  и  $1.05$ ). Образование этих двух минеральных фаз, отмеченных самым легким изотопным составом



**Рис. 4.** Соотношение значений  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  во вторичных урановых минералах обр. С-77 из древней зоны окисления месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье.  $K_k$  — коэффициент корреляции.



**Таблица 6.** Средние значения  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  в минерализованных породах и воде на различных уровнях карьера месторождения Тулукуевское

Объекты изучения	Уровень F+G		Уровень УН	
	$\delta^{238}\text{U}$	$K_{234/238}$	$\delta^{238}\text{U}$	$K_{234/238}$
Минерализованные породы	$-0.17 \pm 0.03$	$1.006 \pm 0.094$	$-0.67 \pm 0.09$	$1.009 \pm 0.050$
Вода трещинных источников	$-0.32 \pm 0.03$	$1.674 \pm 0.050$	$-0.45 \pm 0.03$	$1.385 \pm 0.016$
Вода придонного водоема	-	-	$-0.37 \pm 0.04$	$1.470 \pm 0.068$

*Примечание.* В качестве меры неопределенности средних значений  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  использована величина  $\pm 1\text{SE}$ .

урана, по-видимому, произошло в период заключительной стадии интенсивного окисления первичных урановых минералов и перехода  $\text{U(VI)}$  в водную фазу, поскольку кюрит и уранофан-2 образуют самостоятельные прожилки, секущие все ранее образованные минералы.

Настуран, который при окислении являлся источником  $\text{U(VI)}$  для вторичных минералов, показывает дефицит содержания изотопа  $^{234}\text{U}$  ( $K_{234/238} = 0.994$ ) относительно равновесного значения. Это свидетельствует о том, что степень преимущественного выноса  $^{234}\text{U}$  в форме  $\text{U(VI)}$  была значительной и истощение изотопом  $^{234}\text{U}$  отразилось на его балансе в настурани. Поскольку параллельно с этим, как показывают результаты анализа минералов обр. С-77, происходит изотопное фракционирование в системе  $^{238}\text{U}$ — $^{235}\text{U}$ , истощение настурана могло произойти и в отношении изотопа  $^{235}\text{U}$  и вызвать соответствующее увеличение в настурани отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . В этом случае эффект изотопного фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в процессе окисления  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ , по-видимому, несколько меньше вышеупомянутой величины изотопного сдвига  $\Delta\delta^{238}\text{U} = 0.31\text{‰}$ . Распределение изотопов  $\text{U}$ , аналогичное описанному выше для обр. С-77, также наблюдается между гидронастураном и уранофаном в другом изученном обр. В-21-7: уранофан обладает более легким значением  $\delta^{238}\text{U}$  и одновременно более высокой величиной  $K_{234/238}$ .

Данные, полученные по вторичным урановым минералам, показывают, что в процессе окисления настурана и замещения его минералами шестивалентного урана происходило фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , выражавшееся в обогащении легким изотопом  $^{235}\text{U}$  более поздних минеральных фаз шестивалентного урана. В том же направлении шло

увеличение избыточного (относительно равновесного) содержания изотопа  $^{234}\text{U}$ .

Вода трещинных источников на верхнем (F + G)-уровне по отношению к обводненным породам, отобранным на тех же уровнях карьера показывает изотопный состав урана, обедненный на 0.15‰ тяжелым изотопом  $^{238}\text{U}$ . На нижнем УН-уровне вода оказывается еще более обедненной изотопом  $^{238}\text{U}$ . При этом суммарный сдвиг  $\Delta\delta^{238}\text{U}$  в воде источников на УН-уровне относительно его значения в породах (F + G)-уровня возрастает почти вдвое, достигая значения 0.28‰. Близкой величиной  $\Delta\delta^{238}\text{U} = 0.20\text{‰}$  определяется сдвиг между средним значением  $\delta^{238}\text{U} = -0.37\text{‰}$  для воды в придонном водоеме, играющем в данном сегменте карьера роль коллектора трещинных вод, в котором происходит усреднение изотопных характеристик воды, и упомянутым выше средним значением  $\delta^{238}\text{U}$  для обводненных пород уровня (F + G).

Принимая, что исходная величина  $\delta^{238}\text{U}$  в породах верхнего (F + G)-уровня составляет  $-0.17\text{‰}$  (табл. 6) можно заключить, что окислительное взаимодействие трещинных вод с окружающими карьер породами приводит к изотопному сдвигу, который выражается в обогащении растворенного в воде урана легким изотопом  $^{235}\text{U}$  на 0.15–0.28‰.

Среди всех изученных объектов ТК наиболее обедненными тяжелым изотопом  $^{238}\text{U}$  являются породы нижнего УН-уровня. Полученное для них среднее значение  $\delta^{238}\text{U} = -0.67\text{‰}$  значимо ниже (легче) соответствующего среднего значения для воды этого нижнего УН-уровня ( $-0.45\text{‰}$ ) и тем более для воды верхнего (F + G)-уровня ( $-0.32\text{‰}$ ). Если окислительное выветривание минерализованных пород, сопровождаемое частичным выносом урана, которое, как было показано выше, приво-

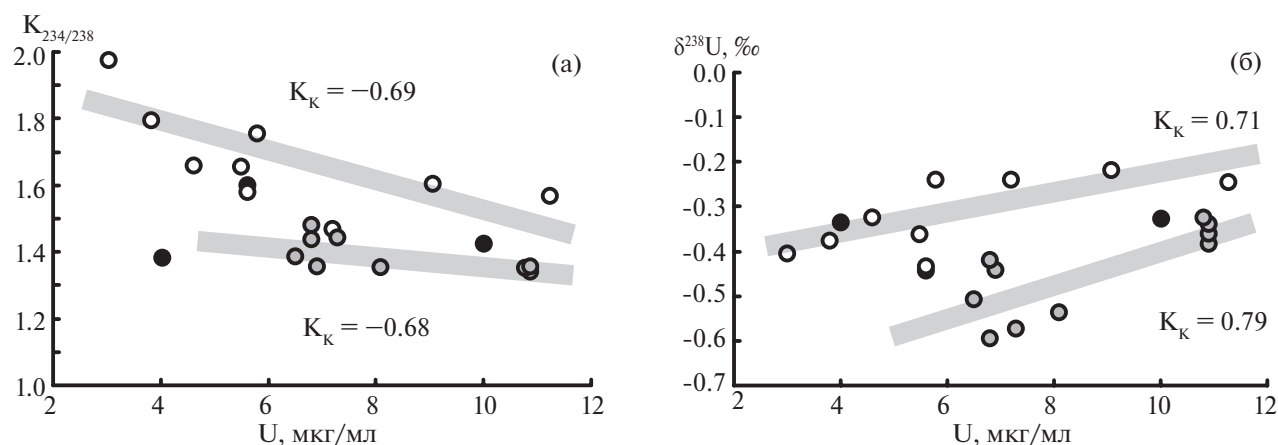
дит к изотопному облегчению урана водной фазы, то оно должно либо сопровождаться изотопным утяжелением урана породы-рестита, либо, если мала доля урана, перешедшего в водную фазу, величина  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  не должна меняться. Однако в породах УН-уровня наблюдается эффект обратной направленности: эти породы заметно обеднены тяжелым изотопом  $^{238}\text{U}$ , причем в двух образцах (УН-4/ns и УН-4/s) фиксируются особенно легкие значения  $\delta^{238}\text{U}$  — около  $-1\%$ .

В отличие от изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  распределение величины  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  между водой и минерализованными породами ТК является весьма контрастным. При этом характер взаимной корреляции величин этих изотопных отношений в воде и в породах существенно различается. В воде источников обоих (F + G)- и УН-уровней наблюдается обратная корреляция  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  при коэффициентах корреляции ( $K_k$ )  $-0.46$  и  $-0.7$  соответственно. В породах (F + G)-уровня корреляция рассматриваемых величин, как и в воде, является обратной ( $K_k = -0.84$ ). В породах нижнего УН-уровня корреляция изотопных отношений  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  и  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  также проявлена вполне отчетливо, но, в отличие от воды источников обоих уровней карьера, корреляция этих величин в породах является прямой ( $K_k = 0.60$ ).

Полезную информацию для интерпретации наблюдаемого распределения  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  в породах и в воде ТК несут данные об общем содержании U (далее  $C_U$ ). Совокупность данных анализов воды трещинных источников ТК показывает, что существует общая тенденция обратной зависимости величины отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  от общего содержания в воде урана

(рис. 5а). Более четкая линейная корреляция этих величин выявляется при рассмотрении данных отдельно по воде источников (F + G)- и УН-уровней. Коэффициенты корреляции близки и составляют соответственно  $-0.69$  и  $-0.68$  при том, что средние значения  $K_{234/238}$  и  $C_U$  в воде источников этих уровней достаточно сильно различаются. Зависимость величины отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  от общего содержания U в воде ТК при рассмотрении данных отдельно по воде источников (F + G)- и УН-уровней также характеризуется линейной, но (в отличие от отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) прямой корреляцией величин  $\delta^{238}\text{U}$  и  $C_U$  с коэффициентами корреляции  $0.71$  и  $0.79$  соответственно (рис. 5б). Характер парной корреляции  $K_{234/238}-C_U$  и  $\delta^{238}\text{U}-C_U$  полностью согласуется с отмеченной выше корреляцией непосредственно величин  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$ .

Корреляция  $K_{234/238}-C_U$  находит объяснение с позицией механизма фракционирования изотопа  $^{234}\text{U}$ , которое сопровождается образованием его избытка ( $K_{234/238} > 1$ ) в циркулирующих водах. Этот процесс, как было показано в пионерских работах В.В. Чердынцева (Чердынцев, 1969 и другие последующие работы), инициируется отдачей «горячих» атомов  $^{234}\text{U}$  при  $\alpha$ -распаде изотопа  $^{238}\text{U}$ . Переход атома  $^{234}\text{U}$  из минерала в водную среду происходит при взаимодействии вода-минерал в процессе выщелачивания урана из урансодержащих минералов. Снижение эффекта обогащения воды изотопом  $^{234}\text{U}$  с параллельным увеличением общей концентрации урана можно объяснить тем, что наряду с выщелачиванием урана минеральные фазы в той или иной степени подвергаются конгруэнтному раство-



**Рис. 5.** Соотношение общего содержания урана ( $C_U$ ) и изотопного состава урана в воде карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье.

Условные обозначения см. рис. 3 и 4. (а) — соотношение  $C_U$  и  $K_{234/238}$ , (б) — соотношение  $C_U$  и  $\delta^{238}\text{U}$ .

рению без существенного фракционирования  $^{234}\text{U}$ . Конкуренция этих двух процессов может быть одной из причин вариаций изотопного отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , наблюдаемых в воде в различных точках карьера.

Таким образом, полученные данные показывают, что при взаимодействии окислительных вод с минерализованными силикатными породами фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , выражающееся в обогащении легким изотопом  $^{235}\text{U}$  водной фазы, протекает параллельно с хорошо известным процессом сдвига радиоактивного равновесия в системе  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U}$  с образованием в воде избыточного содержания изотопа  $^{234}\text{U}$ .

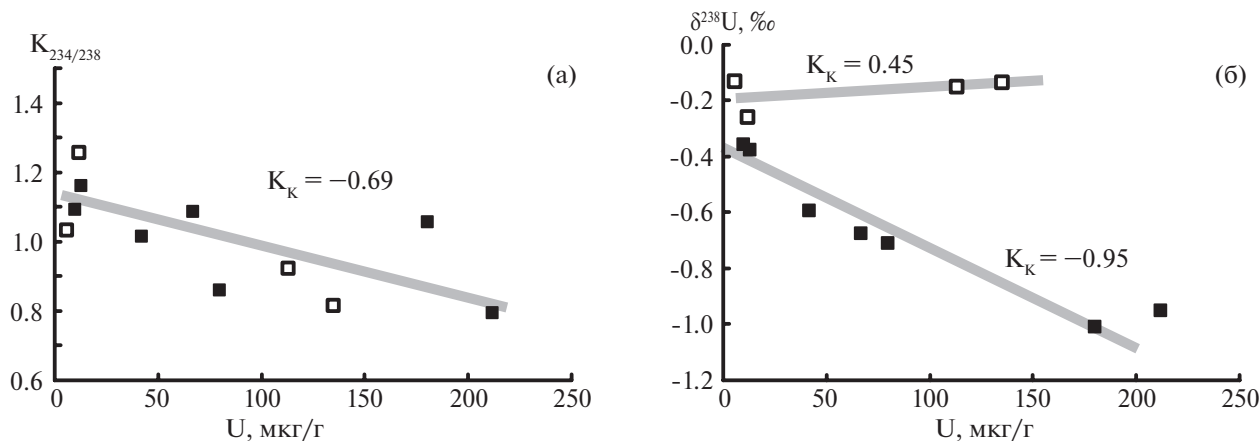
Отметим, что эта статистически установленная закономерность и корреляционная связь величин  $\delta^{238}\text{U}$ ,  $K_{234/238}$  и  $C_{\text{U}}$  отчетливо проявлены и для отдельно взятого источника TG-2, который формируется за счет воды вытекающей из устья штольни, пройденной вдоль плоскости разлома 1А (рис. 1). Среди всех изученных источников карьера источник TG-2 выделяется наибольшим и устойчивым во времени дебетом и одновременно самым низким общим содержанием урана в воде: 3.0 мкг/г (2004 г.), 5.8 мкг/г (2009 г.) и 3.8 мкг/г (2016 г.). Максимальные содержания изотопа  $^{234}\text{U}$  ( $K_{234/238} = 1.976$ , 1.756 и 1.796) и, соответственно, легкие значения отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ( $\delta^{238}\text{U} = -0.41$ ,  $-0.24$  и  $-0.38$ ), зафиксированные в воде источника TG-2 (табл. 3, рис. 5), вполне согласуются с низким содержанием урана, которое, по-видимому, является следствием преобладания процесса его выщелачивания из тонкорассе-

янных в породах урановых минералов в ходе их взаимодействия с водой.

Корреляция величин  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  позволяет, не касаясь вопроса о механизме фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , отметить некоторые общие геохимические причины распределения величин  $\delta^{238}\text{U}$  и  $K_{234/238}$  в изучаемых объектах ТК.

Время пребывания воды в источниках УН-уровня в ТК, согласно модельным расчетам (Дубинина и др., 2008), составляет 24–42 месяца против 3.5–40 месяцев в источниках (F + G)-уровня. Такое в целом более длительное взаимодействие воды с породами на УН-уровне, возможно, является одним из факторов, который мог обуславливать в источниках УН-уровня как более высокую степень насыщения воды ураном (в среднем 8.6 мкг/мл против 6.2 мкг/мл на (F+G)-уровне), так и некоторое преобладание конгруэнтного растворения урансодержащих минералов над процессом избирательного выщелачивания из них атомов  $^{234}\text{U}$ , что в свою очередь обусловило характерные для воды источников УН-уровня более низкие значения  $K_{234/238}$  и более тяжелые  $\delta^{238}\text{U}$ .

Распределение величин  $\delta^{238}\text{U}$ ,  $K_{234/238}$  и  $C_{\text{U}}$  в породах ТК существенно отличается от их распределения в воде трещинных источников. Линейный тренд на графике  $K_{234/238} - C_{\text{U}}$  объединяет точки всех 11 изученных образцов пород, имеющих как небольшой избыток  $^{234}\text{U}$ , так и дефицит этого изотопа вне зависимости от положения образцов в разрезе карьера. Обращает на себя внимание тот факт, что для слабоминерализованных пород (6–67 мкг/г U)



**Рис. 6.** Соотношение общего содержания урана ( $C_{\text{U}}$ ) и изотопного состава урана в минерализованных породах карьера уранового месторождения Тулукуевское, Стрельцовское рудное поле, Восточное Забайкалье. Условные обозначения см. рис. 3 и 4. (а) — соотношение  $C_{\text{U}}$  и  $K_{234/238}$ , (б) — соотношение  $C_{\text{U}}$  и  $\delta^{238}\text{U}$ .



характерно избыточное (относительно равновесного значения) содержание  $^{234}\text{U}$ , тогда как среди пород с наиболее высокой концентрацией вторичных урановых минералов (80–220 мкг/г U) преобладают породы, истощенные в отношении изотопа  $^{234}\text{U}$  ( $K_{234/238} < 1$ ). Среди последних два образца с УН-уровня (УН-4/s и УН-4/ns), о которых уже упоминалось выше, обладают самыми легкими значениями  $\delta^{238}\text{U}$ , что подчеркивает причинную связь между процессом селективной потери минералами изотопа  $^{234}\text{U}$  и процессом фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ .

Иной характер в породах имеет взаимозависимость величин  $\delta^{238}\text{U}$  и  $C_U$  (рис. 6а, 6б). В породах нижнего УН-уровня четко проявлена их обратная линейная корреляция ( $K_k = -0.95$ ), тогда как в породах верхнего (F + G)-уровня величина  $\delta^{238}\text{U}$  практически постоянна, а ее корреляция с общим содержанием U, так же как и с величиной  $K_{234/238}$ , проявлена слабо ( $K_k = 0.45$ ).

Рассмотренные данные позволяют предполагать, что формирование изотопного состава урана в водах и в породах ТК происходило в результате действий нескольких процессов. «Облегчение» изотопного состава U воды  $\delta^{238}\text{U} = 0.15\text{--}0.28\text{ ‰}$  (в зависимости от уровня расположения источников воды в вертикальном разрезе карьера) в основном связано с фракционированием изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , возникающим в процессе окислительного взаимодействия воды с тонкодисперсными минералами пород и частичного перехода урана в водную фазу. Наряду с этим мог происходить изотопный обмен между ураном, растворенным в воде, и ураном, содержащимся в тонкодисперсных минералах. Как показывает рассмотренное выше соотношение между величиной  $K_{234/238}$  и общим содержанием U (рис. 5), при таком обмене благодаря высокому содержанию в воде изотопа  $^{234}\text{U}$  ( $K_{234/238} = 1.97\text{--}1.47$ ) в бедных ураном породах происходила не только компенсация дефицита этого изотопа, но и образовывался небольшой его избыток ( $K_{234/238} = 1.25\text{--}1.03$ ). Что касается поведения в этом процессе изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , то взаимодействие воды, обогащенной изотопом  $^{235}\text{U}$ , с нижележащими породами УН-уровня могло приводить к «облегчению» отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в тонкодисперсных урановых минералах. Изотопно легкий уран в воде мог принимать непосредственное участие в формировании вторичных минералов на

УН-уровне карьера. Последние, как отмечалось выше, представляют специфический ряд минералов (молибдаты уранила, трехвалентного железа и кальция в ассоциации с гипсом), которые образовались в результате взаимодействия окислительных вод с характерными для этого уровня карьера (месторождения) первичными рудами настуран-молибденитового состава и последующего переотложения рудообразующих элементов — U, Mo, Fe. Наконец еще одним фактором, обусловившим легкий изотопный состав урана в породах УН-уровня, могло быть фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , которое, как было показано выше на примере детального изучения обр. С-77, выражается в обогащении легким изотопом  $^{235}\text{U}$  более поздних минеральных фаз шестивалентного урана. В породах УН-уровня наиболее легкие значения  $\delta^{238}\text{U}$  сочетаются с наиболее неравновесными значениями  $K_{234/238}$ , что повторяет закономерность, установленную для обр. С-77.

Фракционирование изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , приводившее к «облегчению» урана в воде, по-видимому, происходило на обоих уровнях карьера и имело определяющее значение для формирования сложной картины распределения величины  $\delta^{238}\text{U}$ . Это распределение носило накопительный характер, поскольку в его формировании участвовали другие перечисленные выше процессы, которые при взаимодействии вода–порода (минерал) могли приводить как к гомогенизации изотопного состава урана, так и к некоторому увеличению сдвига отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучавшийся нами в карьере отработанного уранового месторождения Тулукуевское блок рудовмещающих вулканических пород сохранил результаты процесса выветривания, содержащихся в этих породах тонковкрапленных урановых минералов под действием окислительных трещинных вод. В попытке установить направленность и масштаб фракционирования изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в этом процессе мы обнаружили некоторые особенности распределения величины отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , а также  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в минерализованных породах, индивидуальных минералах и трещинных водах.

Взаимодействие трещинных вод с породами, вызывающее окисление  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ ,

и переход  $U(VI)$  в водную фазу, приводит к обогащению растворенного в воде урана легким изотопом  $^{235}U$  на 0.15–0.28‰. По своей природе этот процесс, как мы полагаем, является изотопным фракционированием. Такой эффект фракционирования изотопов  $^{238}U$  и  $^{235}U$  не является исключением. Обогащение  $U(VI)$  жидкой фазы изотопом  $^{235}U$  наблюдалось в экспериментах по кислотной абразии циркона (Hiess et al., 2012). Аналогичный по знаку, но более значительный по величине (до 2‰) эффект установлен при кислотной обработке минерализованных осадков уранового месторождения "роллового" (или "песчаникового") типа Смит Рэнч, штат Вайоминг, США (Brown et al., 2016). Распределение изотопов  $^{238}U$  и  $^{235}U$ , возникшее при окислительном выветривании минерализованных урансодержащих пород в карьере месторождения Тулукуевское, интересно сопоставить с изотопными эффектами, наблюдаемыми при взаимодействии речных вод с породами водосбора. Изотопный состав урана в реках формируется в результате выветривания слагающих площади водосбора пород и присутствующих в них акцессорных урансодержащих минералов и выноса урана окислительными грунтовыми водами. Взвешенное среднее значение  $\delta^{238}U$  для речной воды (–0.26‰) незначительно тяжелее среднего значения  $\delta^{238}U$  для пород континентальной коры (–0.29‰) (Andersen et al., 2016). Однако в работах (Noordmann et al., 2011, 2016; Andersen et al., 2016) также показано, что вследствие особенностей состава пород областей водосбора и условий выветривания диапазон вариаций значений  $\delta^{238}U$  при рассмотрении данных для индивидуальных рек достаточно широк и составляет от –0.70‰ до +0.06‰.

Данные, полученные в настоящей работе, выявляют важную закономерность, связанную с корреляцией величин отношений  $^{238}U/^{235}U$  и  $^{234}U/^{238}U$ , которая в изученном блоке пород карьера месторождения Тулукуевское характерна для урана всех серий проанализированных образцов: минерализованных пород, группы вторичных урановых минералов и проб воды трещинных источников. Обратная корреляция величин  $\delta^{238}U$  и  $K_{234/238}$  показывает, что при взаимодействии окислительных вод с минерализованными силикатными породами фракционирование изотопов  $^{238}U$  и  $^{235}U$ , выражающееся в обогащении легким изотопом  $^{235}U$  водной фазы, протекает параллельно с хорошо

известным процессом сдвига радиоактивного равновесия в системе  $^{238}U-^{234}U$  с образованием в воде избыточного содержания изотопа  $^{234}U$ . Авторы недавно опубликованного обзора (Andersen et al., 2017), опираясь на данные работ (Brennecke et al., 2010; Murphy et al., 2014; Uvarova et al., 2014), отмечают отсутствие связи между отношениями  $^{238}U/^{235}U$  и  $^{234}U/^{238}U$  в урановых месторождениях и минерализованных осадках. Это, по мнению авторов (Andersen et al., 2017), показывает, что изотопное фракционирование урана не контролируется процессом выщелачивания урана и говорит о различных механизмах фракционирования изотопов в системах  $^{238}U-^{235}U$  и  $^{238}U-^{234}U$ . Здесь следует обратить внимание на то, что в минерализованных осадках, о которых идет речь, присутствуют минералы четырехвалентного урана. Их осаждение из урансодержащих вод с помощью восстановителей, сопровождаемое фракционированием изотопов  $^{238}U$  и  $^{235}U$ , не приводит к изменению отношения  $^{234}U/^{238}U$ , что, по-видимому, и объясняет отсутствие корреляции между величинами отношений  $^{238}U/^{235}U$  и  $^{234}U/^{238}U$ . Это отличает минерализованные осадки от изучавшейся нами обстановки прямого взаимодействия окислительных вод с первичными и вторичными урановыми минералами. Полученные нами данные дают основания рассматривать процесс выщелачивания урана из урановых минералов, сопровождаемый образованием в воде избытка изотопа  $^{234}U$ , как фактор, который контролирует фракционирование изотопов в системе  $^{238}U-^{235}U$  и который необходимо будет учитывать при описании механизма фракционирования изотопов  $^{238}U$  и  $^{235}U$  в процессе окисления  $U(IV) \rightarrow U(VI)$ .

**Источники финансирования.** Работа выполнена в рамках исследований по гранту Российского научного фонда №16-17-10221.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белова Л.Н., Рыжов Б.И., Федоров О.В., и др. Изучение промышленных концентраций урановой минерализации в зоне гипергенеза // Отчет. Фонды ИГЕМ РАН. 1989. 203 с.
- Голубев В.Н., Чернышев И.В., Чугаев А.В., и др. U-Pb системы и изотопный состав урана в урановом месторождении «песчаникового» (палеодолинного) типа: месторождение Дыбын, Ви-

- тимский урановорудный район, Россия // Геология рудн. месторождений. 2013. Т. 55. № 6. С. 467–480.
- Дубинина Е.О., Петров В.А., Голубев В.Н. Изотопные параметры метеорных вод в трещинно-поровом пространстве пород Тулукуевского месторождения // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 3. С. 378–382.
- Ищукова Л.П., Игошин Ю.А., Авдеев Б.В., и др. Геология Урулюнгуевского рудного района и молибден-урановых месторождений Стрельцовского рудного поля. М.: Геоинформмарк, 1998. 526 с.
- Ищукова Л.П., Ашихмин А.А., Константинов А.К., и др. Урановые месторождения в вулканотектонических структурах. М.: ВИМС, 2005. 212 с.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Власов Б.П., и др. Урановые и молибден-урановые месторождения в областях развития континентального внутрикорового магматизма: геология, геодинамические и физико-химические условия формирования. М.: ИФЗ РАН, ИГЕМ РАН, 2012. 320 с.
- Манджиева Г.В., Садасюк А.С., Чернышев И.В., и др. Высокоточное измерение изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в горных породах методом многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 1. С. 12–21.
- Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. М.: Атомиздат, 1978. 213 с.
- Петров В.А., Леспинас М., Хаммер Й. Тектонодинамика флюдопроводящих структур и миграция радионуклидов в массивах кристаллических пород // Геология рудн. месторождений. 2008. Т. 50. № 2. С. 99–126.
- Самович Д.А. История изучения и современное состояние минерально-сырьевой базы урана Восточной Сибири // Разведка и охрана недр. 2005. №10. С. 7–9.
- Чердынцев В.В. Уран-234. М.: Атомиздат, 1969. 308 с.
- Чернышев И.В., Голубев В.Н. Изотопная геохронология процессов формирования месторождения Стрельцовское, Восточное Забайкалье — крупнейшего уранового месторождения России // Геохимия. 1996. № 10. С. 924–937.
- Чернышев И.В., Чугаев А.В., Голубев В.Н., Олейникова Т.И. Изучение вариаций содержаний изотопов  $^{234}\text{U}$  и  $^{230}\text{Th}$  — промежуточных продуктов распада  $^{238}\text{U}$  методом многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ICP MS) // XIX симпозиум по геохимии изотопов. Тез. докладов. М.: ГЕОХИ, 2010. С. 386–387.
- Чернышев И.В., Голубев В.Н., Чугаев А.В., Баранова А.Н. Вариации изотопного отношения  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в минералах гидротермальных урановых месторождений // Геохимия. 2014а. № 12. С. 1059–1078.
- Чернышев И.В., Дубинина Е.О., Голубев В.Н. Численная оценка коэффициента фракционирования изотопов урана  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  в процессе гидротермального образования настурана // Геология рудн. месторождений. 2014б. Т. 56. № 5. С. 355–361.
- Чернышев И.В., Голубев В.Н., Алешин А.П., и др. Флюорит как Sm-Nd геохронометр гидротермальных процессов: датирование минерализации Стрельцовского урановорудного поля, Восточное Забайкалье // Геология рудн. месторождений. 2016. Т. 58. № 6. С. 503–512.
- Andersen M.B., Vance D., Morford J.L., et al. Closing in on the marine  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  budget // Chem. Geol. 2016. V. 420. P. 11–22.
- Andersen M.B., Stirling C.H., Weyer S. Uranium Isotope Fractionation // Rev. Mineral. Geochem. 2017. V. 82. P. 799–850.
- Basu A., Sanford R.A., Johnson T.M., et al. Uranium isotopic fractionation factors during U(VI) reduction by bacterial isolates // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 136. P. 100–113.
- Bigeleisen J. Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of heavy elements // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3676–3680.
- Bopp C.J., Lundstrom C.C., Johnson T.M., Glessner J.J. Variations in  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  in uranium ore deposits: Isotopic signatures of the U reduction process? // Geology. 2009. V. 37. P. 611–614.
- Brennecka G.A., Borg L.E., Hutcheon I.D., et al. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  fractionation mechanism // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 291. P. 228–233.
- Brown S.T., Basu A., Christensen J.N., et al. Isotopic evidence for reductive immobilization of uranium across a roll-front mineral deposit // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 6189–6198.
- Cheng H., Lawrence Edwards R., Shen C.-C., et al. Improvements in  $^{230}\text{Th}$  dating,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$  half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. V. 371–372. P. 82–91.
- Cuney M., Kyser K. Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration // Short Course Series. 2008. V. 39. Quebec City, Quebec. P. 257.
- Hiess J., Condon D.J., McLean N., Noble S.R.  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  systematics in terrestrial uranium-bearing minerals // Science. 2012. V. 335. P. 1610–1614.
- Kolodny Y., Torfstein A., Weiss-Sarusi K., et al.  $^{238}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$  fractionation between tetravalent and hexavalent uranium in seafloor phosphorites // Chemical Geology. 2017. V. 451. P. 1–8.
- Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. P. 547–569.

- Murphy M.J., Stirling C.H., Kaltenbach A., et al.* Fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  by reduction during low temperature uranium mineralization processes // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 388. P. 306–317.
- Noordmann J., Weyer S., Sharma M., et al.* Fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  during weathering and hydrothermal alteration // *Goldschmidt. Conference Abstracts. Mineralogical Magazine.* 2011. P. 1548.
- Noordmann J., Weyer S., Georg R.B., et al.*  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope ratios of crustal material, rivers and products of hydrothermal alteration: New insights on the oceanic U isotope mass balance // *Isotop Environ Health Stud.* 2016. V. 52. P. 141–163.
- Placzek C.J., Heikoop J. M., House B., et al.* Uranium isotope composition of waters from South Texas uranium ore deposits // *Chemical Geology.* 2016. V. 437. P. 44–55.
- Richter S., Eykens R., Kühn H., et al.* New average values for the  $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$  isotope ratios of natural uranium standards // *Int. J. Mass Spectrometry.* 2010. V. 295. P. 94–97.
- Romaniello S.J., Herrmann A.D., Anbar A.D.* Uranium concentrations and  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope ratios in modern carbonates from the Bahamas: Assessing a novel paleo-redox proxy // *Chem. Geol.* 2013. V. 362. P. 305–316.
- Romberger S.B.* Transport and deposition of uranium in hydrothermal systems at temperatures up to 300°C, with genetic implications // *Geology of Uranium deposits. Special Volume. Can. Inst. Mining Metall.* 1984. V. 32. P. 12–17.
- Schauble E.A.* Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 2170–2189.
- Schauble E.A., Meheut M., Hill P.S.* Combining Metal Stable Isotope Fractionation Theory with Experiments // *Elements.* 2009. V. 5. Iss. 6. P. 369–374.
- Stirling C.H., Anderson M.B., Potter E.K., Halliday A.N.* Low-temperature isotopic fractionation of uranium // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 264. P. 208–225.
- Uvarova Y.A., Kyser T.K., Geagea M.L., Chipley D.* Variations in the uranium isotopic compositions of uranium ores from different types of uranium deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 146. P. 1–17.
- Wang X., Johnson T.M., Lundstrom C.C.* Isotope fractionation during oxidation of tetravalent uranium by dissolved oxygen // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 150. P. 160–170.
- Weyer S., Anbar A.D., Gerdes A., et al.* Natural fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. P. 345–359.



**BEHAVIOR OF THE  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , AND  $^{234}\text{U}$  ISOTOPES AT WEATHERING OF VOLCANIC ROCKS WITH U MINERALIZATION: A CASE STUDY AT THE TULUKUEVSKOE DEPOSIT, EASTERN TRANSBAIKALIA**

**I.V. Chernyshev<sup>1,\*</sup>, V.N. Golubev<sup>1,\*\*</sup>, A.V. Chugaev<sup>1,\*\*\*</sup>,  
G.V. Mandzhieva<sup>1,\*\*\*\*</sup>, B.I. Gareev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences  
Moscow, 119017, Russia*

<sup>2</sup> *Kazan (Volga) Federal University  
Kazan, 420008, Republic of Tatarstan*

*\*E-mail: cheriv1935@gmail.com*

*\*\*E-mail: golub238@gmail.com*

*\*\*\*E-mail: vassachav@mail.ru*

*\*\*\*\*E-mail: gilyanius@mail.ru*

The trend fractionation of the  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  isotopes and the extent of this process at the oxidative weathering of uranium minerals were evaluated by studying the variations in the U isotope composition of rocks, minerals, and fracture waters sampled in the quarry of the broadly known Tulukuevskoe uranium deposit in the Streltsovskoe ore field, eastern Transbaikalia. In the rock block in question, fine uranium minerals disseminated in the rocks were weathered under the effect of oxidizing fracture waters. Uranium isotope composition was measured in 22 water samples, eleven samples of the mineralized rocks, and eight uranium minerals. High-precision ( $\pm 0.07\%$ , 2SD) measurements of the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  were carried out by MC-ICP-MS, using a  $^{233}\text{U}$ – $^{236}\text{U}$  double spike. The results involve the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios and the overall range of the  $\delta^{238}\text{U}$  variations determined in the rocks and waters (from  $-0.13$  to  $-1.0\%$  and from  $-0.22$  to  $-0.59\%$ , respectively). Interaction between the waters and rocks induces  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$  oxidation,  $\text{U(VI)}$  transfer into the aqueous phase, and  $0.15$ – $0.28\%$  enrichment of U dissolved in the water in the  $^{235}\text{U}$  isotope. When the pitchblende is replaced by  $\text{U(VI)}$  minerals, the  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  isotopes also fractionate with  $\sim 0.3\%$  enrichment of the younger  $\text{U(VI)}$  mineral phases in the light  $^{235}\text{U}$  isotope. The  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios are proved to correlate, and hence, the fractionation of the  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  isotopes and the enrichment of the aqueous phase in the light  $^{235}\text{U}$  isotope proceed simultaneously with the well known shift in equilibrium the  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$  system with the accumulation of excess amounts of the  $^{234}\text{U}$  in the aqueous phase. Uranium leaching from uranium minerals, which is associated with the enrichment of the aqueous phase in excess amounts of the  $^{234}\text{U}$  isotope, can be viewed as a process that controls isotope fractionation in the  $^{238}\text{U}$ – $^{235}\text{U}$  system. This should be taken into account in describing the fractionation mechanism of the  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  isotopes at  $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$  oxidation. The fractionation of the  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  isotopes, which results in the isotopic "lightening" of U in the aqueous phase, largely controlled the complicated distribution pattern of the  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ratio in the quarry. In addition to isotope fractionation, this distribution was likely also affected by isotope exchange between uranium dissolved in the water and uranium in the finely dispersed minerals. The isotopically light uranium of the water could participate in forming  $\text{U(VI)}$  minerals at lower levels of the quarry.

**Keywords:**  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$  isotope fractionation, oxidation processes, uranium deposits, groundwaters

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5903274446-467>