



[https://doi.org/10.15407/\\_](https://doi.org/10.15407/_)  
УДК 553.49:550.42

**Ю.О. Фомін, Ю.М. Деміхов, В.Г. Верховцев, Н.М. Борисова**

**Фомін Ю.О.**, канд. геол.-мін. н., пров. наук. співр. Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-3043-8359, yaf1941@gmail.com

**Деміхов Ю.М.**, канд. геол.-мін. н., зав. лаб. Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-3576-6570, y\_demikhov@ukr.net

**Верховцев В.Г.**, докт. геол. н., зав. відділу, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-1015-6725, Verkhovtsev@ukr.net

**Борисова Н.М.**, провідний інженер. Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-7169-1430, IGNS\_Borysova@nas.gov.ua

## РУХЛИВІСТЬ УРАНУ ТА ЕЛЕМЕНТІВ-СУПУТНИКІВ У КОРИ ВИВІТРЮВАННЯ УРАНОВОРУДНИХ АЛЬБІТИТІВ

У розробці розглянуто ряди рухливості, особливості гідрогенної мобілізації урану та елементів-супутників речовинних комплексів мінералоутворюючих систем у корі вивітрювання урановорудних альбітитів Українського щита. Хімічні елементи, що являються супутниками урану, можуть входити як до мінералів-концентраторів, так і до звичайних породоутворюючих мінералів, що вміщують ці елементи. До перших належать самородні метали – золото, вісмут, свинець; сульфідні: Cu, Zn, Pb, Ni, Co; монацит (Th), циркон (Zr, Th). Прикладами другої групи мінералів є польові шпати з рубідієм, стронцієм, свинцем; егірин, рибекіт, сфен з ванадієм. Вибіркові породи для розрахунку середнього вмісту хімічних елементів та їх рухливості формувалися з урахуванням складу порід та ступеня їх вивітрювання. У ролі умовно стабільного елемента, щодо якого, власне, проводилися всі розрахунки, використовувався титан, елемент найменш рухливий. Апробація методу на всіх рівнях, включаючи корінну основу, зону дезинтеграції, гідролітично-каолінову і каолінову кори вивітрювання, ґрунтовий шар (В- і А-горизонти) і потоки розсіювання, продемонструвала цілком задовільні результати. Відходи промислової розробки уранових родовищ альбітитової формації, що були (і будуть) складовані і, по суті, являють собою подрібнений мінеральний концентрат, збагачений ураном та важкими металами, в умовах гіпергенних процесів, сприятливих для окислювання і розкладання, без сумніву, несуть потенційну загрозу забруднення навколишнього середовища. Значна частина урану та супутніх елементів в усіх блоках порід, які підлягають експлуатаційній виїмці, може бути віднесена до «рухомих», тобто має досить високу міграційну здатність. Ця форма може бути джерелом забруднення підземних і поверхневих вод та ґрунтів. Розрахунки показують, що уран в усіх зонах кори вивітрювання поводить себе як елемент рухливий, схильний до розсіювання. Частка винесеного із різних зон урану складає 25-42 % (0,11-0,19 г/т), яка у абсолютному вираженні є максимальною у каоліновій зоні. Головну роль у міграції радіонуклідів відіграє водна ерозія під впливом опадів. Тому для зменшення гідрогенного забруднення необхідно передбачити підстилення відвалів глинистими та карбонатними породами. Для обмеження впливу вітрової ерозії необхідна засипка відвалів шаром інертного ґрунту.

**Ключові слова:** елементи-супутники урану, гідрогенне забруднення, урановорудні альбітити, ряди рухливості

**Вступ.** У попередніх розробках [1, 2, 3], присвячених питанням комплексності зруденіння та формам знаходження речовинних комплексів урановорудних альбітитів Українського щита, показано закономірності концентрації і розсіювання урану та супутніх йому елементів у процесі формування та руйнації родовищ цієї формації. Нагадаємо, що елементи накопичувались у складі різних речовинних комплексів мінералоутворюючої системи, а саме – безпосередньо в породах едукту, тією чи іншою мірою діафторованих в умовах регресивного метаморфізму, в колорудних натрієво-карбонатних метасоматитах (альбітитах) та уранових рудах. До того ж, не обов'язково у промислових рудах, саме які ідуть на переробку, на відміну від решти мінеральної маси, утворюючої відвали відпрацьованих ділянок родовищ. Іншою, не менш важливою, специфікою досліджених альбітитових родо-

вищ є їх природне руйнування внаслідок процесів вивітрювання (для Українського щита – це каолінітовий тип) та ерозії [3].

Радіоактивні елементи присутні практично в усіх геологічних утвореннях у різній концентрації. Виділяється три рівня їх вмісту в гірських породах. Перший рівень відповідає геохімічному фону, за якого вміст урану і торію, включаючи продукти розпаду, не перевищує 2,5 кларки (кларки: урану –  $2,5 \cdot 10^{-4}$  %, торію –  $10 \cdot 10^{-4}$  %). Другий рівень вмісту радіоактивних елементів пов'язаний із формуванням спеціалізованих осадово-метаморфічних і магматичних комплексів гірських порід, вміст урану та торію в яких досягає  $2,5 \div 10$  кларки. Формування цих комплексів пов'язане зі специфічними умовами накопичення осадів та магматичною диференціацією в певних тектонічних структурах та формаційних зонах земної кори.

Третій рівень вмісту радіоактивних елементів (вміст урану і торію в породах більше 10 кларків) пов'язаний із розвитком накладених (епігенетичних) процесів перетворення гірських порід у результаті гідротермальної діяльності або інфільтрації підземних вод. У таких структурах формуються епігенетичні концентрації урану (і торію), що складають основну масу родовищ. Як зазначалося, у відвали йдуть породи із вмістом урану 300 г/т ( $3 \cdot 10^{-2} \%$ ) і менше, такі породи відповідають третьому рівню вмісту U.

Інші складові рудної маси родовищ альбітитої формації, що є відходами промислової розробки, також ідуть у відвали і були (і будуть) складовані. По суті, це подрібнений мінеральний концентрат, збагачений ураном та супутніми елементами, що схильний до окислювання і розкладання в умовах гіпергенних процесів. Водночас абсолютно прогнозованим є гідрогенне забруднення підземних вод, водотоків із проникненням забруднення у ґрунти і біологічні об'єкти. Через особливості складу пухких відкладень, зміни кількості опадів і рівня ґрунтових вод регіону, можливе розтягнення вказаних процесів у часі.

**Мета роботи:** вивчити ряди рухливості хімічних елементів речовинних комплексів мінералоутворюючих систем у корі вивітрювання урановорудних альбітитів Українського щита та особливості гідрогенної мобілізації урану та елементів-супутників.

Хімічні елементи, що являються супутниками урану, можуть входити як до мінералів-концентраторів, так і до звичайних породоутворюючих мінералів, що вміщують ці елементи. До перших відносяться: самородні золото, вісмут, свинець; сульфідів Cu, Zn, Pb, Ni, Co; монацит (Th), циркон (Zr, Th). До другої групи мінералів – польові шпати з рубідієм, стронцієм, свинцем; егірін, рибекіт, сфен з ванадієм. Усі ці мінерали ідуть у промислові відвали з усіма екологічними проблемами (хоча можуть збільшити комплексність руд).

**Методи дослідження.** Для вивчення поведінки хімічних елементів у районах із розвинутою корою вивітрювання за найбільш простий та надійний ми вважаємо метод В.С. Певзнера [4], в основу якого покладено обчислення мобільності елементів із побудовою відносних рядів рухливості. Для побудови рядів рухливості було опробовано свердловини в межах Тальнівської площі Українського щита, які дають можливість вивчити повний профіль кори вивітрювання, що представлена лінійно-площинним типом. Тальнівська площа відноситься до центральної частини Українського щита і близька за геологічними і ландшафтно-геохімічними умовами до району уранових родовищ альбітитої формації. До вивітрювання схильні габро-амфіболіти, граніти і мігматити біотитові, а також

гнейси та кристалосланці піроксен-біотитові та біотитові. У всіх свердловинах встановлено наступні зони кори вивітрювання: верхня каолінітова, проміжна гідрослюдиисто-каолінітова і нижня зона дезінтеграції. Буріння проводилось до кореневих порід включно (до першої проби корневих порід), це правило всюди витримувалося. Для усіх проб із кори вивітрювання, а також проб корневих порід, було проведено кількісний атомно-емісійний спектральний аналіз.

Розрахунки середнього вмісту хімічних елементів та їх рухливості проводилися з урахуванням складу порід та ступеня їх вивітрювання. Коефіцієнти геохімічної рухливості елементів у пухких відкладеннях обчислювались за формулою:

$$K_i = (C_k \cdot P_o) / (C_o \cdot P_k),$$

де  $K_i$  – коефіцієнти геохімічної рухливості елементу;  $C_o$ ,  $C_k$  – вміст умовно стабільного елементу у кристалічній породі та пухких відкладеннях (у %), відповідно;  $P_o$ ,  $P_k$  – вміст рухливого елементу (у %), відповідно. У ролі умовно стабільного елементу, щодо якого проводилися розрахунки, обрано титан, елемент найменш рухливий [4]. Ряди рухливості (коефіцієнти геохімічної рухливості) елементів в узагальненому вигляді наведено у таблиці 1.

Для зіставлення наведених рядів з ураном ми користувалися матеріалами Ю.Г. Герасимова та ін. [5] (таблиця 2) із розподілу урану в корі вивітрювання чудново-бердичівських гранітів та мігматитів південно-західної частини Українського щита, що дає уявлення про поведінку елементу в корі альбітитів і дозволяє оцінити кількісні показники його міграції. За даними [5], для верхньої зони кори вивітрювання характерні окислювальні слабокислі умови ( $pH = 6,0-6,5$ ); для нижчих, починаючи з низів гідрослюдиисто-каолінової зони, яка часто співпадає із дзеркалом тріщинних вод, умови більш відновлювальні лужні ( $pH = 7,5-8,0$ ). Поведінка урану, як і інших елементів з перемінною валентністю (Mn, Mo, V, Be), характеризується виносом із зони окислення і тимчасовим накопиченням на відновлювальному бар'єрі в проміжних зонах.

Розрахунки (таблиця 2) показують, що уран у всіх зонах поводить себе як елемент рухливий ( $K_i = 2,37 \div 1,75$ ), схильний до розсіювання, за величиною коефіцієнту геохімічної рухливості (таблиця 2) він, дійсно, близький до Mn, Ni, Co, Cr, V, Mo ( $K_i = 4,2 \div 1,5$ ), а також Ba ( $K_i = 1,5$ ). Частка винесеного із різних зон урану складає 25-42 % (0,11-0,19 г/т), яка у абсолютному вираженні є максимальною у каоліновій зоні, хоча динаміка виносу, скоріш за все, від нижньої зони до верхньої змінювалась.

**Таблиця 1.** Коефіцієнти геохімічної рухливості елементів у пухких відкладеннях різних рівнів центральної частини Українського щита (профіль Тальнівської площі)

**Table 1.** Coefficients of geochemical mobility of elements in loose sediments of different levels of the central part of the Ukrainian shield (profile of Talnivska Square)

Потоки розсіювання, пов'язані з гідромережею (ілісто-глиниста фракція)															
Ag 5.4	Ni 4.2	Co 3.7	Zn 3.4	V 3.2	Cu 3	Cr 2.8	Mo 2.8	Mn 2.3	Pb 2.2	P 1.5	Ba 1.5	Be 1.2	Zr 1.1	Y 1	Ti 1
Грунти, А – гумусовий (і безпосередньо підгумусовий) горизонт															
Ag 6.4	Co 4.2	Ni 3.9	Cu 3.5	V 3.2	Pb 3	Cr 2.7	Mn 2.5	Zn 2.3	P 1.8	Ba 1.8	Mo 1.7	Be 1.5	Zr 1.3	Y 1.2	Ti 1
Грунти, В – ілювіальний горизонт															
Ag 6	Co 3.9	Ni 3.8	Cu 3.6	V 3.2	Cr 2.6	Pb 2.6	Mn 2.6	Mo 2.4	Zn 2.1	Ba 1.8	P 1.7	Be 1.6	Y 1.3	Zr 1.3	Ti 1
Каолінова зона кори вивітрювання															
Co 5.8	Mn 4	Ni 3.9	Ag 3.5	V 3	Pb 2.4	Cr 2.2	P 2.2	Mo 1.9	Ba 1.9	Zn 1.6	Cu 1.4	Y 1.4	Be 1.1	Ti 1	Zr 0.9
Гідролудисто-каолінова зона кори вивітрювання															
Ag 3	Pb 2.9	Mn 2.4	Co 1.9	P 1.8	V 1.6	Ni 1.6	Ba 1.6	Mo 1.5	Cr 1.3	Y 1.2	Ti 1	Zr 1	Be 1	Zn 1	Cu 0.9
Зона дезінтеграції кристалічних порід															
Ag 1.8	Pb 1.7	Ba 1.4	V 1.3	P 1.3	Ni 1.2	Co 1.2	Mn 1.2	Cr 1.1	Be 1	Y 1	Ti 1	Mo 0.8	Zr 0.8	Cu 0.8	Zn 0.6
Кристалічні породи, вміст елементів, $n \cdot 10^{-3} \%$															
Ag 0,001	Pb 2,65	Ba 45,0	V 12,4	P 58,6	Ni 6,6	Co 2,8	Mn 78,6	Cr 10,8	Be 0,18	Y 1,5	Ti 280,4	Mo 0,14	Zr 18,2	Cu 4,45	Zn 8,4

*Примітка.* У таблиці наведено значення  $K_i$  – коефіцієнта геохімічної рухливості елементів щодо титану [4]. До типу розсіювання віднесені елементи високої рухливості ( $K_i > 5$ ) і рухливі (5-1,5). До типу стабільних – елементи слаборухоми (1,5-1,1), стабільні (1,1-0,9) і слабкої концентрації (0,9-0,75). До типу концентрації – відповідно елементи практично інертні (0,75-0,5). Жирним шрифтом виділено елементи, що відносяться до типу розсіювання.

**Таблиця 2.** Поведінка урану у корі вивітрювання гранітів Українського щита (в основу розрахунків покладено дані Ю.Г. Герасимова та ін. [5]).

**Table 2.** Behavior of uranium in the weathering crust of the granites of the Ukrainian shield (the calculations are based on the data of Yu. G. Gerasimov and others [5]).

Зони кори вивітрювання	Об'ємна вага, г/см <sup>3</sup>	Вміст U, 10 <sup>-4</sup> %	Кк	Кі	Винесений U, г/м <sup>3</sup>	Винесений U, %
каолінова	1,58	0,07	0,58	2,37	0,19	41,7
гідролудисто-каолінова	1,81	0,09	0,75	1,89	0,14	25,0
дезінтеграції кристалічних порід	2,35	0,08	0,67	1,75	0,11	33,3
материнські породи	2,50	0,12	1	1	-	-

*Примітка.* Кк – коефіцієнт концентрації або співвідношення середнього вмісту елементу в тій чи іншій зоні кори вивітрювання до середнього вмісту цього елементу із початкових кристалічних порід; Кі – коефіцієнт геохімічної рухливості елементу відносно титану.

## Результати та їх обговорення

**Кора вивітрювання.** Процеси гіпергенезу, що виявлені на всіх об'єктах, детально описані для Новокосятинівського та Мічуринського родовищ [2, 6-9]. Наприклад, у межах Мічуринського родовища первинних руд, без слідів окислення, не виявлено, хоча навіть в приповерхневих частинах рудних покладів можлива присутність первинних мінералів. Нижче наведено коротку характеристику різних за морфологією, часом і умовами формування проявів зон гіпергенезу, здебільшого на прикладі названих родовищ.

**Древня (мезозойська) кора вивітрювання.** Верхня частина кори, зберігаючи релікти приповерхневих зон уранового збагачення, зазвичай інтенсивно перетворена пізніми (неоген-четвертинними) процесами окислення і збільшення рН із заміною бранериту та продуктів його розкладання гідроокисами Fe. Проміжна

частина, що характерна для усіх альбітитових родовищ, представлена гідроксидно-силікатними урановими рудами. Бранерит, уранініт і настуран можуть заміщуватись вторинними мінералами: бранерит – сумішами оксидів (гідроокисів) U<sup>6+</sup>, Pb, Ti (анатаз) та опалу, вторинного уранініту, кварцу, гематиту, галеніту; уранініт і настуран при подальшому окисленні і гідратації утворюють гідронастуран та ургіт. У нижній частині по гідроксидам урану розвиваються силікати уранілу – бета-уранотил або, глибше, уранофан. Взагалі ж, уранові мінерали в зонах гіпергенезу описані на глибинах до 1000 м і глибше.

**Ділянки післясередньоеоценового приповерхневого уранового збагачення** у корі вивітрювання встановлені, зокрема, на Новокосятинівському родовищі. Відмічається два рівні концентрації урану: верхній з настуран-кофінітовими рудами (U 0,2-0,4 %), розта-

шований у підосві вуглих (бучацьких) відкладів палеогену над зоною сульфідного збагачення; нижній з менш багатими нінгіоїт-настуран-кофінітовими рудами, розташований у підосві кори вивітрювання на вилужених альбітитах у ділянках, складених сидеритом і монтморилонітом. Типоморфними мінералами тут є оксиди, силікати та фосфати  $U^{4+}$  (настуран, кофініт і нінгіоїт); оксиди та карбонати  $Fe^{2+}$  (магнетит, вюстит, яковсит та сидерит); сульфід (пірит, марказит, галеніт); самородні елементи (мідь, вісмут, золото); оксиди Zr (тажераніт) та глинисті мінерали (каолініт, монтморилоніт, гідрослюда). Реліктові мінерали представлені бранеритом, цирконом, ільменітом, кварцом, польовими шпатами, хлоритом.

Такий комплекс мінералів у сполученні з органічною гумусовою речовиною свідчить про прояв інтенсивного відновлювального епігенезу, пов'язаного з вуглецевмісними відкладами палеогену. Для утворення нінгіоїту потрібні відновлювальна обстановка та кисле середовище, що можливо за наявності органічної речовини та сульфідів [8]. Парагенезис нінгіоїту з марказитом свідчить про кисле середовище, а сильним відновлювачем є вуглефікована рослинна речовина. До складу цього мінералу входять також P і TR, їх джерелом виступають (при вивітрюванні) альбітити із вмістом P до 0,3-0,45 %, за рахунок апатиту і монациту, тобто ці акцесорні мінерали в екзогенних умовах цілком піддаються руйнуванню. Вюстит у зростанні з яковситом утворився при руйнуванні магнетиту також у відновлюваних умовах екзогенного епігенезу.

**Неоген-четвертинні зони окислення** виявлені на всіх родовищах ураноносних альбітитів, хоча і мають специфіку в залежності від будови та складу останніх. Найбільш повно їх вивчено на Мічурінському родовищі [6] в межах рудного покладу, який полого залягає на невеликій (60 м) глибині. Окислення з формуванням силікатно-слюдистої мінералізації зазнали приповерхневі руди з сульфідами і органічною речовиною типу описаних вище. Молода зона окислення містить у собі фосфати, ванадати, силікати і оксиди  $U^{6+}$ , а також ванадиніт, гідроокиси  $Fe^{3+}$  (гідроготит, готит), сульфати (гіпс, радіобарит, англезит по галеніту) та глинисті мінерали (каолініт, гідрослюда). Релікти раннього відновлювального епігенезу представлені оксидами і силікатами  $U^{4+}$  (настуран та кофініт), сульфідами (пірит, марказит), а також органічною речовиною. Доля сульфідів відносно уранових мінералів є доволі високою. Формування зони окислення починається відкладенням вторинних фосфатів – розчини підвищеної кислотності активно діють на ранні фосфати (апатит і нінгіоїт) із наступним осаджуванням урану (разом із фосфором) у окисленій формі. При підвищенні pH до 7,0-8,5 слідом за фосфатами у пустотах вилуговування альбітитів відкладаються

ванадати, які, в свою чергу, заміщуються силікатами уранілу.

Загалом характерною рисою приповерхневих руд є змішування парагенезисів уранових мінералів усіх зон на одному рівні (телескопування), що може свідчити про швидке і недавнє переміщення рівня ґрунтових вод як перешкоди формуванню добре опрацьованої зони окислення. Повного окислення у приповерхневій зоні немає; поряд із типовими представниками зони окислення спостерігаються мінерали-індикатори, які передували процесам відновлювального епігенезу. Відновлювання урану у зв'язку з сірководневими і карбонатними бар'єрами (у верхній і нижній частинах кори відповідно), вочевидь, відбувалось на всіх родовищах альбітитів. Наслідком же впливу неоген-четвертинних процесів окислення і ерозії часто було руйнування вуглих відкладів середнього еоцену та зони уранового збагачення.

Перетворення мінерального складу уранових руд у гіпергенних умовах добре узгоджується із зональним розподілом у розрізі рудних покладів (за вертикаллю) U, Ra, Pb206 [8]. У приповерхневій частині рудних тіл у залежності від збереженості відкладень середнього еоцену (бучацький горизонт) може проявитись відновлювальний епігенез, який призводить до збагачення порід ураном ( $U > Ra$ ), або окислювальний з виносом урану ( $U < Ra$ ). Переважає винос урану, відношення  $Ra/U (>2)$  зсунуто на користь Ra. Радіогенна добавка  $Pb206 > 50$  г/т. Глибше (на рівні альбітитів фундаменту) установлюється рівновага, або близьке до рівноваги, співвідношення радіоелементів ( $Ra/U \sim 1$ ). Радіогенна добавка свинцю може мати позитивне чи негативне значення; можливі як винос, так і привнесення урану. Із збільшенням глибини відношення  $Ra/U$  поступово змінюється на користь U (від 1 до 0,85-0,77); радіогенна добавка свинцю характеризується високими негативними значеннями ( $Pb206 = -94 \div -800$  г/т). Ця зміна пов'язується із збільшенням концентрації урану з глибиною за рахунок приносу його з верхніх рівнів родовища. Збільшення його вмісту за такої умови не компенсується радіогенним свинцем.

З урахуванням взаємозв'язку U і  $CO_2$ , як важливого геохімічного фактору гідротермального урановорудного процесу, перерозподіл урану в умовах гіпергенезу І.Г. Мінеєва також пов'язує з карбонатною системою [8]. Відмічаючи циклічність процесів концентрації і розсіювання урану, як і функціонування буферної карбонатної системи, що впливає на рухливість, переніс, осаджування, розчинність та перевідкладання елементу, автор [8] робить важливий висновок. А саме – передбачає проявлення своєрідного кругообігу або циклу урану, який проявлявся неодноразово, починаючи з протерозою і, імовірно, пов'язаний із закономірним підняттям щита та зниженням рівня ґрунто-

вих вод. «Концентрації урану і супутніх елементів, які спостерігаються в сьогоденні..., неодноразово перетворені і продовжують перетворюватися, допомагаючи формуванню (нових) рудних покладів».

Ступінь наповнювання глинистих мінералів ураном є різною, як різними є і форми входження елементу до цих мінералів. Головна кількість малорухомого (катіонного, за В.В. Щербиною [10]) урану утримується в каолінітах і каолінізованих гідрослюдах з рН середовища 5,0-6,5. Рухливий (аніонний) уран концентрується гідрослюдами та галуазитами, які розвиваються в умовах слаболужного і близького до нейтрального середовища з рН 6,0-9,0. Абсорбція сполук (гідроокисів) урану гідроокисами заліза визначається знаком заряду останніх. Якщо гідроокис заліза заряджений позитивно, він активно осаджує електронегативні гідроокиси  $U^{6+}$  та  $Mn^{4+}$ . Якщо ж гідроокис заліза на поверхні має переважні  $OH^-$  аніони, тобто колоїдна частка гідроокису Fe несе негативний заряд, такі лімоніти уран не вміщують.

**Гідросфера.** Дослідження самовиливних свердловин, колодязів, джерел і малих водотоків району Кропивницького [11] показали, що води, які функціонують поблизу родовищ ураноносних альбітитів, за своїм складом мають ознаки лісостепової і степової зон. Зокрема, в них присутні гідрокарбонат-кальцієва, сульфат-натрієва і хлорид-магнієва складові з перевагою перших двох. Такий змінний склад вод може бути пояснений просторовим збігом родовищ з областю згаданого ландшафтно-геохімічного переходу та/або інтенсивним вивітрюванням збагачених сульфідами (піритом) альбітитів в окислювальних умовах. Значення рН вод лісостепової і степової зон (у межах, показаних Б.Ф. Міцкевичем [12]) визначені діапазоном 5,0-8,0. У середньому рН вод степового ландшафту дещо вище у порівнянні з лісостепом: 6,6 по 42 джерелам і 6,1 по 47 джерелам відповідно. Лужні води з рН 7,5-8 встановлені на річках Південний Буг, Чорний Ташлик, Інгулець і у ряді колодязів по південному (більш посушливому) обрамленню урановорудного району, а також поблизу Ватутінського родовища, всього 8 джерел.

Розподіл радіоактивних елементів (U, Ra) у водах району Кропивницького, судячи з наявних даних [7, 11], дуже нерівномірний. Концентрація урану у підземних і поверхневих водах околиць Кропивницького [11] варіює в межах  $(1-34) \cdot 10^{-6}$  г/л із двома виключеннями. У пробі з водотоку у верхів'ях річки Інгул (с. Підгайці) кількість U знижується до  $0,6 \cdot 10^{-6}$  г/л; у пробі зі св. 1016 (м. Кропивницький) вона підвищується до  $2,28 \cdot 10^{-4}$  г/л. Отримані результати відповідають даним відносно фонові радіоактивності тріщинних вод Українського щита [7], згідно з якими вміст урану ( $10^{-6}$  г/л) підвищується від 1-5 у Поліссі до  $10-50$  у центральній частині щита і далі до  $50-100$  у Се-

редньому Придніпров'ї та Приазов'ї. Основні фактори, що визначають таку закономірність, це підвищення мінералізації підземних вод (за рахунок зниження кількості атмосферних опадів і збільшення випаровування) та зміна їх складу (від гідрокарбонатно-кальцієвого з сумарною мінералізацією  $0,1-0,5$  г/л через сульфатно-гідрокарбонатний з мінералізацією  $1-2$  г/л до хлоридно-сульфатного з мінералізацією  $2-5$  г/л). Водночас відмічається відсутність чіткої кількісної залежності вмісту урану у водах від таких у породах [7].

Важливою гідрогеологічною особливістю району урановорудних альбітитів є формування ґрунтових вод у межах головного вододілу систем річок Дніпро – Південний Буг із живленням водоносних горизонтів палеогену водами четвертинних (пліоценових) піщано-глинистих відкладів. Вміст урану у водах четвертинних відкладів степової ландшафтно-зони досить високий (у середньому  $12 \cdot 10^{-6}$  г/л [6]). У тріщинних водах кількість урану збільшується по мірі просування вод від вододільних частин регіону ( $10 \cdot 10^{-6}$ ) до областей транзиту і місць розвантаження ( $30 \cdot 10^{-6}$  г/л). У ділянках розвитку кори вивітрювання, особливо по породам із підвищеним вмістом урану, концентрація його в тріщинних водах підвищується в середньому до  $70 \cdot 10^{-6}$ , досягаючи  $150-300 \cdot 10^{-6}$  г/л; тобто зростає в 6-25 разів у порівнянні з вмістом елементу у водах четвертинних відкладів.

Дослідження форм знаходження урану в пластових водах з рН від 5,8 до 8,36; Eh від  $-0,07$  до  $+0,5$  в і загальною мінералізацією  $0,6-3,7$  %, за температури від 0 до  $30^\circ C$ , циркулюючих серед гранітів, вапняків і теригенних осадових порід, свідчить, що в слабокислих, нейтральних і слаболужних підземних водах різного характеру мінералізації переважають аніонні форми у вигляді ді- і трикарбонатуранілу  $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$  і  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  [14]. Кількісно такі комплексні сполуки складають від 84 до 100 % усього урану. Концентрації сульфатних і хлоридних комплексних іонів у таких водах не мають помітного значення – їх можна не урахувати навіть у сульфатних і хлоридних водах.

Крім урану у підземних водах мігрують й чисельні інші елементи (таблиця 3), багато із яких супроводжують уран як в альбітитах, так і у продуктах їх руйнування.

Осаджування урану із пластових вод відбувається при руйнуванні уранілкарбонатних комплексів у результаті окислювально-відновлювальних реакцій. Величина Eh початку осаджування коливається від 0 до  $-0,2$  в у залежності від концентрації урану у розчині, величини і характеру спільної мінералізації води, а також від величини рН та концентрації  $HCO_3^-$  іону. Зміна окислювальних умов відновлювальними супроводжується різким зменшенням Eh підземних вод від

високих позитивних значень (+0,5...+0,07 в) до негативних (-0,08 в) і таким же різким зниженням у воді кількості урану. Розрахована величина Eh (рівноважна з твердою фазою  $UO_2$ ) при цьому всюди негативна (-0,03...-0,2 в) [14]. За даними І.Г. Мінеєвої [8], аналогічним чином змінюється окислювально-відновлювальний потенціал сучасних підземних вод урановорудних альбітитів. Серед рудничних вод, що

знаходяться в контакті з мінералами, які містять елементи змінної валентності (переважно Fe), за величиною Eh виділяються: окислювальні (+0,05...+0,25 в); відновлювальні (-0,05...-0,24 в) і перехідні – від слабо окислювальних (0...+0,05 в) до слабо відновлювальних (0...-0,05 в).

**Таблиця 3.** Мікроелементи у підземних водах уранових родовищ (А. М. Токарев та ін. [13]).

**Table 3.** Trace elements in groundwater of uranium deposits (A. M. Tokarev and others [13]).

Руди	Mo	V	Ni	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ag
1	97	1,4	14	1100	750	18	700	3,2	3,0
2	42	0,32	3,2	540	140	2,9	68	3,2	0,45
3	3,0	0,26	0,71	160	280	9,8	98	0,48	5,0
4	300	100	2,4	2900	890	98	0,69	47	8,5
5	130	7,9	19	850	96	3,4	610	3,1	0,28
6	2,8	7,8	69	890	950	4,0	320	4,1	0,54
7	18	0,56	30	2100	560	15	32	3,9	0,78

*Примітка.* 1-3. Мінералізація гідротермальних родовищ: 1 – U-Mo; 2 – власне U; 3 – U-Fe. 4-7. Мінералізація екзогенних родовищ: 4 – U-V; 5 – U-вугільна; 6 – власне U; 7 – U-Se. Вміст дано у  $n \cdot 10^{-6}$  г/л.

**Підсумок.** Уран, разом із комплексом інших металів, поряд із вторинними накопиченнями у відновлювальних умовах у межах альбітитових родовищ чи в безпосередній близькості від першоджерел, може також виноситись далеко за їх межі з формуванням поверхневих родовищ [2, 13, 15, 16]. Сорбентами урану і його супутників можуть бути глинисті мінерали, органічні речовини (в тому числі у ґрунтах), фосфорити (наприклад, внесені у ґрунти відповідні мінеральні добрива), сульфідні, а також електропозитивні гідроокиси заліза. Чудово трасує структурні пастки, резервуари накопичення урану карбонатна речовина.

**Пухкі відкладення.** Загальною хімічною специфікою сірих ґрунтів і опідзолених чорноземів лісостепоного ландшафту є переміщення V, Ni, Cr, Zr, а також Ba [12] із верхніх горизонтів у нижні, тоді як Pb, Zn, Cu накопичуються переважно у верхніх горизонтах; Co мало рухливий, а Sr активно вимивається із всього профілю.

У звичайних чорноземах цього району елементи розподілені більш рівномірно. Проте зазначимо різну поведінку тут Ni і Co – перший (+Zr, Sr) активно концентрується, другий частіше за все виноситься, особливо із нижніх та верхніх частин профілю. Також характерним є перерозподіл Zn і Cu, які виносяться із нижніх і накопичуються у верхніх частинах профілю. Важливо підкреслити, що Sr в різних ґрунтах лісостепу поводить себе по-різному: виноситься із підзолистих ґрунтів і накопичується у звичайних чорноземах.

У чорноземах степового району вміст елементів у профілі в середньому відповідає такому ж у вихідних породах. Виключенням є Zn і Cu, які поведуть себе

протилежно – цинк концентрується, мідь виноситься майже по всьому профілю.

Вважаємо за потрібне повторити – серед форм знаходження U в рудній масі альбітитової формації виділено: уран первинних і вторинних власних мінералів, уран високорадіоактивних акцесорних мінералів, уран, розсіяний в породоутворюючих мінералах та мобілізований вторинними процесами. Привертають увагу дві обставини: по-перше, серед названих форм відсутні ті, в яких U зберігав би повну інертність: навіть такі акцесорні мінерали, як циркон і монацит виявляють ознаки регенерації з перерозподілом урану. По-друге, значна частина урану в усіх блоках порід, які підлягають експлуатаційній виїмці, може бути віднесена до «рухомого», тобто має досить високу міграційну здатність. Ця форма може бути джерелом забруднення підземних і поверхневих вод та ґрунтів. Але вона може видобуватись, збільшуючи корисний вихід рудного урану, при підземному вилуговуванні, або формувати вторинні (молоді) концентрації.

Сорбована форма урану, яка характеризується високою міграційною здатністю, є характерною для вторинних мінералів у всіх блоках порід, які підлягають експлуатаційній виїмці, з урахуванням порід, що вміщують діафорити та альбітити (безрудні, слабо-рудні і рудні). Поведінка урану і інших елементів зі змінною валентністю характеризується подібними рисами, а саме: виносом із зони окислення та тимчасовим накопиченням на відновлювальному бар'єрі в проміжних зонах, частіше в каолін-гідрослюдистій. Гарними сорбентами урану є глинисті мінерали, органічні речовини (у тому числі в ґрунтах), фосфорити,

сульфіди, електропозитивні гідроксиди заліза, карбонатна речовина.

Головну роль у міграції радіонуклідів відіграє водна ерозія відходів під впливом опадів. Тому для зменшення гідрогенного забруднення необхідно передбачити підстилку відвалів глинистими та карбонатними мінералами.

Для припинення надходження радіоактивного пилу за рахунок вітрової ерозії і обмеження надходження радону до навколишнього середовища, необхідно здійснювати засипку відвалів при їх рекультивації шаром інертного ґрунту.

## Висновки

1. Значна частина урану та супутніх елементів в усіх блоках порід, які підлягають експлуатаційній виїмці, може бути віднесена до «рухомих», коефіцієнти геохімічної рухливості яких лежать у межах ( $K_i = 5 \div 1,5$ ), тобто має досить високу міграційну здатність. Ця форма може бути джерелом забруднення підземних і поверхневих вод та ґрунтів.

2. Відходи промислової розробки уранових родовищ альбітитої формації, які були (і будуть) складовані і, по суті, являють собою подрібнений мінеральний концентрат, збагачений ураном та важкими металами в умовах гіпергенних процесів, сприятливих для окислювання і розкладання, без сумніву несуть потенційну загрозу забруднення навколишнього сере-

довища. Водночас абсолютно прогнозованим є винос атмосферними водами металів, які у більшості випадків шкідливо впливають на екологію, з подальшим гідрогенним забрудненням підземних вод, поступовим проникненням у ґрунти і біологічні об'єкти. Особливості складу пухких відкладень, кліматичні зміни і коливання рівня ґрунтових вод регіону можуть призводити до розтягнення вказаних процесів на невизначений час.

3. Розрахунки показують, що уран в усіх зонах кори вивітрювання поводить себе як елемент рухливий, схильний до розсіювання, за геохімічною рухливістю він близький до Mn, Ni, Co, Cr, V, Mo, а також Ba. Частка винесеного із різних зон урану складає 25-42 % (0,11-0,19 г/т), яка у абсолютному вираженні є максимальною у каоліновій зоні, хоча динаміка виносу, скоріш за все, від нижньої зони до верхньої змінювалась.

4. Головну роль у міграції радіонуклідів відіграє водна ерозія відходів під впливом опадів. Тому для зменшення гідрогенного забруднення необхідно передбачити підстилку відвалів глинистими та карбонатними породами. Для припинення надходження радіоактивного пилу за рахунок вітрової ерозії і обмеження надходження радону до навколишнього середовища, необхідно здійснювати засипку відвалів під час їх рекультивації шаром інертного ґрунту.

## Література

1. Перспективи розвитку уранової сировинної бази ядерної енергетики України. Монографія. За редакцією В.Г. Верховцева, Г.В. Лисиченко, Ю.Л. Забулонов. (2014). Київ. Наукова думка. 356 с. ISBN 978-966-00-1463-3
2. Фомин Ю.А., Демихов Ю.Н., Сушук Е.Г. Система урановорудных альбититов как потенциальный источник поверхностных месторождений урана и/или техногенной опасности. (2010). Геохимия та екологія. Київ. Вип. 18. С. 31-49.
3. Фомин Ю.О., Деміхов Ю.М., Верховцев В.Г., Дудар Т.В. Форми знаходження елементів супутників урану у альбітитах українського щита. (2019). Геохімія техногенезу. Збірник наукових праць ІГНС НАН України. Київ. Вип.2. С. 106 - 118.
4. Певзнер В.С. Изучение кор выветривания при крупномасштабной геологической съёмке. (1974). Ленинград. Недра, 121 с.
5. Герасимов Ю.Г., Сонкин Л.В., Завьялова Н.Н. Распределение радиоактивных и малых элементов в коре выветривания чудново-бердичевских гранитов Украинского щита. (1972). Радиоактивные элементы в горных породах. Часть I. Новосибирск. С. 49—50.
6. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. (1995). Отв. редакторы Я.Н. Белевцев, В.Б. Коваль. Киев. Наукова думка. 396 с.
7. Закономерности образования и размещения урановых месторождений Украины. 1968. Отв. редактор Я.Н. Белевцев. Киев. Изд-во АН УССР. 763 с.
8. Минеева И.Г. Минералого-геохимические аспекты формирования ураноносных альбититов докембрия. Сов. геология. (1986). № 3. С. 87—93.
9. Металогенія урановорудних районів в осадовому чохлі Українського щита. За редакцією В.Г. Верховцева. (2019). Київ. Наукова думка. 200 с. ISBN 978-966-00-1730-6
10. Щербина В.В. Основы геохимии. (1972). Москва: Недра. 296 с.
11. Демихов Ю.Н., Фомин Ю.А. Дейтерий в природных водах центральной части Украинского щита. (2009). Геохимия та екологія. Київ. Вип. 17. С. 45—62. <http://znp.igns.gov.ua/wp-content/uploads/2012/12/21.7.pdf>
12. Міцкевич Б.Ф. Геохімічні ландшафти Українського щита. (1971). Київ. Наукова думка. 174 с
13. Токарев А. Н., Куцель Е. Н., Попова Т. П. Радиогидрогеологический метод поисков месторождений урана. (1975). Москва: Недра, 255 с. <https://www.twirpx.com/file/3101003/>
14. Лисицин А.К. О формах нахождения урана в подземных водах и условия его осаждения в виде UO<sub>2</sub>. (1962). Геохимия. № 9. С. 763—769.
15. Кудрявцев В. Е., Корнеева Н. П., Титова Р. С. Поверхностные месторождения урана. (1987). Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва. Вип. 38. С. 9—37.
16. Оттон Дж. К. Поверхностные месторождения урана в Соединенных Штатах Америки. (1987). Материалы по геологии урановых месторождений зарубежных стран. Москва. Вип. 38. С. 105—118.

## References

1. Verhovcev, V. G., Lisichenko, G. V., Zabulonov, YU. L. (2014). Kіiv, Naukova dumka. 356 p. ISBN 978-966-00-1463-3
2. Fomin, Y., Demihov, Y., Sushchuk, E. (2010). Geohimiya ta ekologiya. Vip. 18. pp. 31—49. <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/32278/0/5-Fomin.pdf?sequence=1>
3. Fomin, Y., Demihov, Y., Verhovcev, V., Dudar T. (2019). Geochemistry of tech. 2(30): 106 — 118. doi.org/10.15407/geotech2019
4. Pevzner V.S. (1974). Leningrad. Nedra, 121 p.
5. Gerasimov, YU.G., Sonkin, L.V., Zav'yalova, N.N. (1972). Radioaktivnye elementy v gornyh porodah. Part I. Novosibirsk. pp. 49—50.
6. Belevcev, YA.N., Koval', V.B. (1995). Kiev. Naukova dumka. 396 p.
7. Belevcev, Ya.N. (1968). Kiev. Izd-vo AN USSR. 763 p.
8. Mineeva, I.G. (1986). Sov. geologiya. № 3. pp. 87—93.
9. Verhovceva, V.G. (2019). Kіiv. Naukova dumka. 200 p. ISBN 978-966-00-1730-6
10. SHCHerbina, V.V. (1972). Osnovy geohimii. Moskva: Nedra. 296 p.
11. Demihov, YU.N., Fomin, YU.A. (2009). Geohimiya ta ekologiya. Kіiv. Vip. 17. pp. 45—62. <http://znp.igns.gov.ua/wp-content/uploads/2012/12/21.7.pdf>
12. Mickevich, B.F. (1971). Geohimichni landshafti Ukraїns'kogo shchita. Kіiv. Naukova dumka. 174 p.
13. Tokarev, A. N., Kucel', E. N., Popova, T. P. (1975). Moskva: Nedra, 255 p. <https://www.twirpx.com/file/3101003/>
14. Lisicin, A.K. (1962). Geohimiya. № 9. pp. 763—769.
15. Kudryavcev, V. E., Korneeva, N. P., Titova, R. S. (1987). Materialy po geologii uranovyh mestorozhdenij zarubezhnyh stran. Moskva. Vyp. 38. pp. 9—37.
16. Otton, Dzh. K. (1987). Materialy po geologii uranovyh mestorozhdenij zarubezhnyh stran. Moskva. Vyp. 38. pp. 105—118.

## MOBILITY OF URANIUM AND SATELLITE ELEMENTS IN URANUS ORBIT ALBITITES

*Yu. Fomin, Yu. Demikhov, V. Verkhovtsev, N. Borisova*

**Yu. Fomin**, PhD (Geology-Mineralogy), Assist. Prof., Lead Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», Kyiv, Ukraine, ORCID:0000-0002-3043-8359, yaf1941@gmail.com

**Yu. Demikhov**, PhD (Geology-Mineralogy), Senior Research Fellow, Head of laboratory, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», Kyiv, Ukraine, ORCID:0000-0002-3576-6570, y\_demikhov@ukr.net

**V. Verkhovtsev**, D.Sc. (Geology), Senior Research Fellow, Head of department, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», Kyiv, Ukraine, ORCID:0000-0002-1015-6725, Verkhovtsev@ukr.net

**N. Borisova**, Lead Engineer, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», Kyiv, Ukraine, ORCID:0000-0002-7169-1430, IGNS\_Borysova@nas.gov.ua

*The work considers the mobility series, the features of the hydrogenous mobilization of uranium and elements-satellites of the material complexes of the mineral-forming systems in the weathering crust of uranium-ore albitites of the Ukrainian Shield. Chemical elements that are companions of uranium can enter both concentrating minerals and ordinary rock-forming minerals containing these elements. The first include native metals - gold, bismuth, lead; sulfides: Cu, Zn, Pb, Ni, Co; monazite, zircon. Examples of the second group of the minerals are feldspars with rubidium, strontium, lead; egirin, ribecite, sphe with vanadium. Samples of rocks to calculate the average content of chemical elements and their mobility were formed taking into account the composition of the rocks and the degree of weathering. Titanium, the least mobile element, was used as a conditionally stable element, for which, in fact, all calculations were performed. Approbation of the method at all levels, including the root base, disintegration zone, hydromica-kaolin and kaolin weathering crust, soil layer (B- and A-horizons) and scattering fluxes, showed quite satisfactory results. Wastes from the industrial development of uranium deposits of albite formation, that are (and will be) stored, being essentially a crushed mineral concentrate enriched in uranium and heavy metals, which in conditions of hypergenic processes conducive to oxidation and decomposition, undoubtedly pose a potential threat of environmental pollution. A significant part of uranium and related elements in all blocks of rocks that are subject to operational excavation can be classified as "mobile", ie has a fairly high migration capacity. This form can be a source of contamination of groundwater and surface water, and soils. Calculations show that uranium in all areas of the weathering crust behaves as a mobile element, prone to scattering. The share of uranium removed from different zones is 25-42% (0.11-0.19 g/t), which in absolute terms is the maximum in the kaolin zone. The main role in the migration of radionuclides is played by water erosion under the influence of precipitation. Therefore, to reduce hydrogen pollution, it is necessary to provide underlayment of dumps with clay and carbonate rocks. To limit the impact of wind erosion, it is necessary to fill the dumps with a layer of inert soil.*

**Keywords:** uranium satellite elements, hydrogen pollution, uranium ore albitites, mobility series.